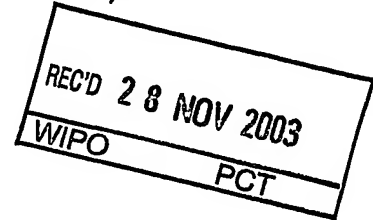


82T/EP03/12511



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 56 172.9
Anmeldetag: 02. Dezember 2002
Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH,
Darmstadt/DE
Bezeichnung: Cyclobutanderivate
IPC: C 07 C, C 09 K

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 26. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt**

Cyclobutanderivate

Cyclobutanderivate

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Cyclobutanderivate, die sowohl eine CF_2O -Brücke als Bestandteil ihres mesogenen Grundgerüsts als auch eine Butan-1,4-diyl-Gruppe als Teil einer Spiroalkaneinheit enthalten, ihre Verwendung als Komponente(n) in flüssigkristallinen Medien sowie Flüssigkristall- und elektrooptische Anzeigeelemente, die die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten.

10 Die erfindungsgemäßen Cyclobutanderivate können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrehten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen DAP oder ECB (Electrically controlled birefringence), dem IPS-Effekt (In Plane Switching) oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen.

15 Die bisher für diesen Zweck eingesetzten Substanzen haben stets gewisse Nachteile, beispielsweise zu geringe Stabilität gegenüber der Einwirkung von Wärme, Licht oder elektrischen Feldern, ungünstige elastische und/oder dielektrische Eigenschaften.

20 Der Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Medien, insbesondere für TN-, STN-, IPS- und TFT-Displays, geeignet sind.

30 Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, flüssigkristalline Verbindungen bereitzustellen, die eine niedrige Rotationsviskosität aufweisen, in Flüssigkristallmischungen zu einer Verbesserung der Tieftemperaturstabilität führen und sich einfach synthetisieren lassen. Insbesondere durch die Verringerung der Rotationsviskosität sollten sich deutlich geringere Schaltzeiten realisieren lassen.

35 Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Cyclobutanderivate vorzüglich als Komponenten flüssigkristalliner

Medien geeignet sind. Mit ihrer Hilfe lassen sich stabile, flüssigkristalline Medien, insbesondere geeignet für TFT- oder STN-Displays, erhalten.

5 Durch geeignete Wahl der Ringglieder und/oder der terminalen Substituenten lassen sich die physikalischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Cyclobutanderivate in weiten Bereichen variieren. So ist es beispielsweise möglich, erfindungsgemäße Cyclobutanderivate mit sehr kleinen Werten der optischen Anisotropie oder mit geringen positiven bis stark positiven Werten der dielektrischen Anisotropie zu erhalten.

10 Insbesondere zeichnen sich die erfindungsgemäßen Cyclobutanderivate durch hohe Klärpunkte bei gleichzeitig unerwartet niedriger Rotationsviskosität aus.

15 Flüssigkristalline Medien mit sehr kleinen Werten der optischen Anisotropie sind insbesondere für reflektive und transflektive Anwendungen von Bedeutung, d.h. solche Anwendungen, bei denen das jeweilige LCD keine oder nur unterstützende Hintergrundbeleuchtung erfährt.

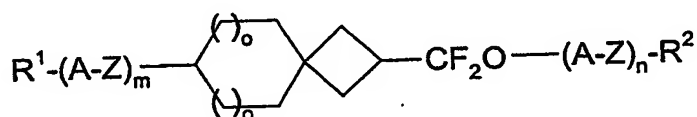
20 Mit der Bereitstellung der erfindungsgemäßen Cyclobutanderivate wird ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen, anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.

25 Die erfindungsgemäßen Cyclobutanderivate besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch den erfindungsgemäßen Cyclobutanderivaten
30 flüssigkristalline Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

35 Die erfindungsgemäßen Cyclobutanderivate sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische


Anwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

Gegenstand der Erfindung sind somit Cyclobutanderivate der Formel I



10 worin

R^1, R^2

jeweils unabhängig voneinander, gleich oder verschieden H, Halogen (F, Cl, Br, I) oder einen linearen oder verzweigten, gegebenenfalls chiralen, unsubstituierten, ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 15 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CF}-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ oder  so ersetzt sein können, dass

20

Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, $-\text{CN}$, $-\text{SCN}$, $-\text{NCS}$, $-\text{SF}_5$, $-\text{SCF}_3$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CF}=\text{CF}_2$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{OCHF}_2$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ oder $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CHFCF}_3$,

5 A

jeweils unabhängig voneinander, gleich oder verschieden

a) trans-1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$ und/oder $-\text{S}-$ ersetzt sein können und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können,

30

b) 1,4-Phenylen, worin eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch Halogen (F, Cl, Br, I), $-\text{CN}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CHF}_2$, $-\text{CH}_2\text{F}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OCHF}_2$ oder $-\text{OCF}_3$ ersetzt sein können,

35

c) einen Rest aus der Gruppe Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl, Spiro[3.3]heptan-2,6-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl und Piperidin-1,4-diyl, oder

d) 1,4-Cyclohexenylen,

Z

jeweils unabhängig voneinander, gleich oder verschieden -O-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CO-O-, -O-CO-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂CF₂-, -CH₂CF₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH-, -CH=CF-, -CF=CH-, -CF=CF-, -CF=CF-COO-, -O-CO-CF=CF-, -C≡C- oder eine Einfachbindung,

m, n

unabhängig voneinander, gleich oder verschieden 0, 1 oder 2, vorzugsweise m = 0 oder 1 und n = 1 oder 2, und

o

0 oder 1,

bedeuten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der Formel I als Komponente(n) in flüssigkristallinen Medien.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind flüssigkristalline Medien mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, welche mindestens eine Verbindung der Formel I enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Flüssigkristall-Anzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, welche als Dielektrikum ein erfindungsgemäßes, flüssigkristallines Medium enthalten.

Besonders bevorzugt sind reflektive und transflektive Flüssigkristall-Anzeigeelemente sowie andere Flüssigkristall-Anzeigen mit niedriger

Doppelbrechung Δn , sogenannte "low Δn mode displays", wie z.B. reflektive und transflektive TN-Anzeigen.

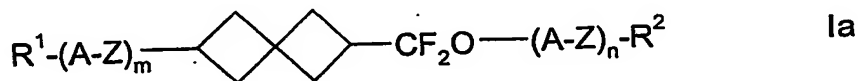
5 Die Bedeutung der Formel I schließt alle Isotope der in den Verbindungen der Formel I gebundenen chemischen Elemente ein. In enantiomeren-reiner oder -angereicherter Form eignen sich die Verbindungen der Formel I auch als chirale Dotierstoffe und generell zur Erzielung chiraler Meso-phasen.

10 Vor- und nachstehend haben R^1 , R^2 , A, Z, m, n und o die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist. Kommen die Reste A und Z mehrfach vor, so können sie unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Bedeutungen annehmen.

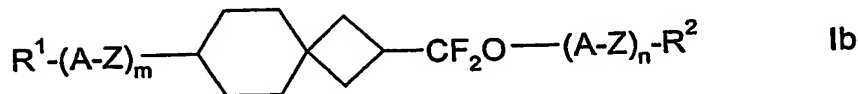
15 Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R^1 H oder einen linearen Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet.

20 Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R^2 H, einen linearen Alkoxyrest mit 1 bis 10 C-Atomen, -F, -Cl, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂, -CN, -NCS oder -SF₅, besonders bevorzugt -OC₂H₅, -F, -CF₃, -OCF₃ oder -CN, bedeutet.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind Verbindungen der Teilformel Ia



und Verbindungen der Teilformel Ib



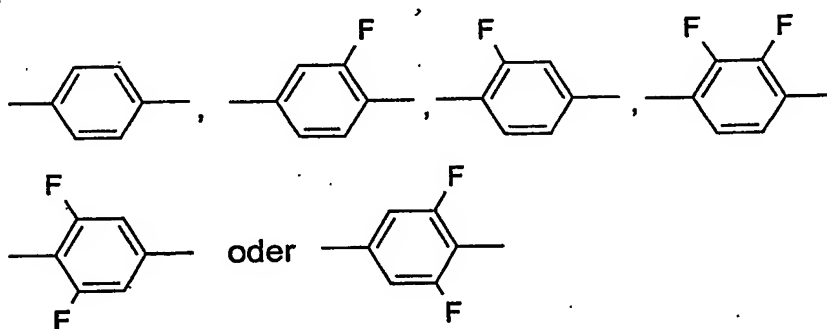
35 worin R^1 , R^2 , A, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Z bedeutet vorzugsweise $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$ oder eine Einfachbindung, besonders bevorzugt eine Einfachbindung.

5 Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Cyc einen 1,4-Cyclohexylenrest, Che einen 1,4-Cyclohexenylrest, Dio einen 1,3-Dioxan-2,5-diylrest, Dith einen 1,3-Dithian-2,5-diylrest, Phe einen 1,4-Phenylrest, Pyd einen Pyridin-2,5-diylrest, Pyr einen Pyrimidin-2,5-diylrest und Bco einen Bicyclo-(2,2,2)-octylenrest, Dec einen Decahydronaphthalin-2,6-diylrest, wobei Cyc und/oder Phe unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch CH_3 , Cl , F oder CN substituiert sein können.

A bedeutet vorzugsweise Phe, Cyc, Che, Pyd, Pyr oder Dio, und besonders bevorzugt Phe oder Cyc.

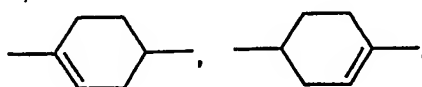
Phe ist vorzugsweise



Die Begriffe 1,3-Dioxan-2,5-diyl und Dio umfassen jeweils die beiden Stellungsisomeren

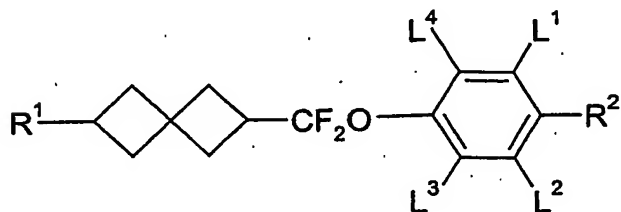


Die Cyclohexen-1,4-diyl-Gruppe hat vorzugsweise folgende Strukturen:



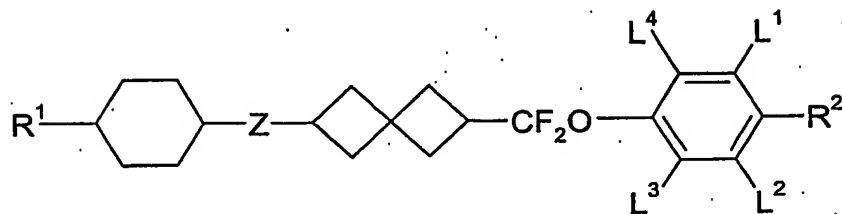
Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel Ia umfassen die folgenden Formeln:

5



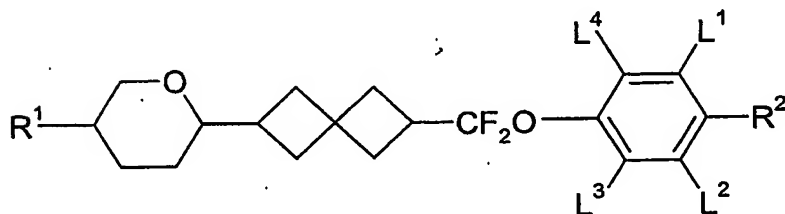
Iaa

10



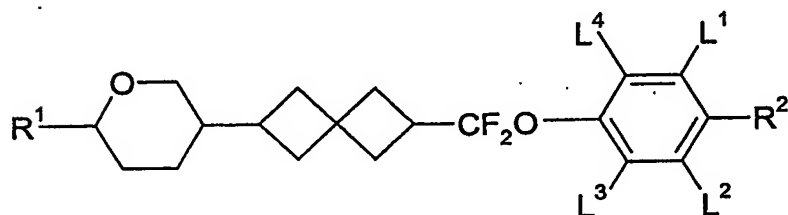
Iab

15



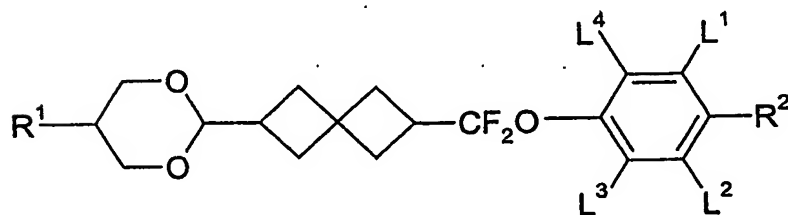
Iac

20



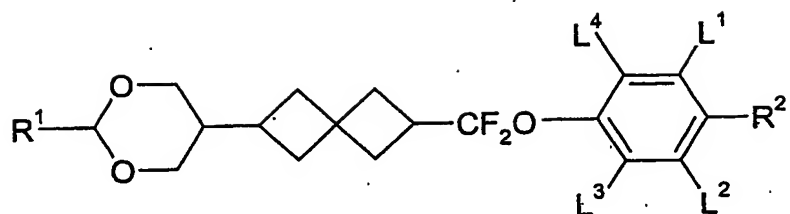
Iad

30



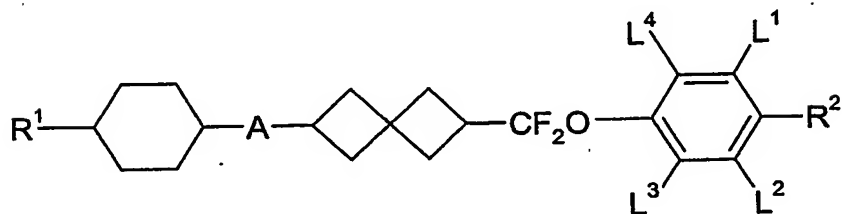
Iae

35



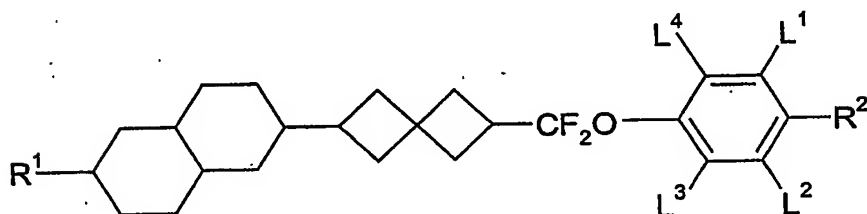
5

laf



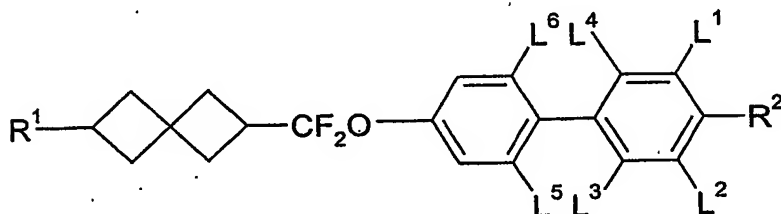
10

lag



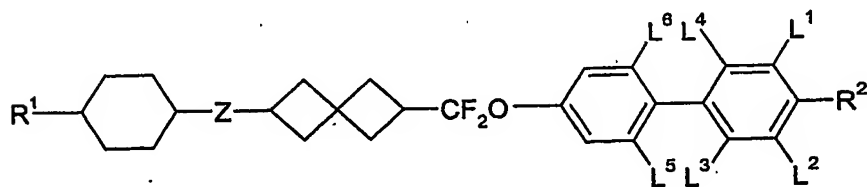
15

lah



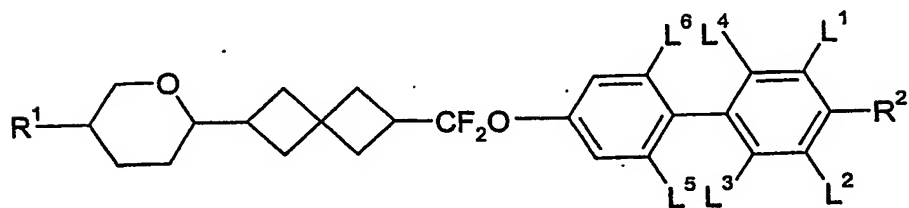
20

lai



25

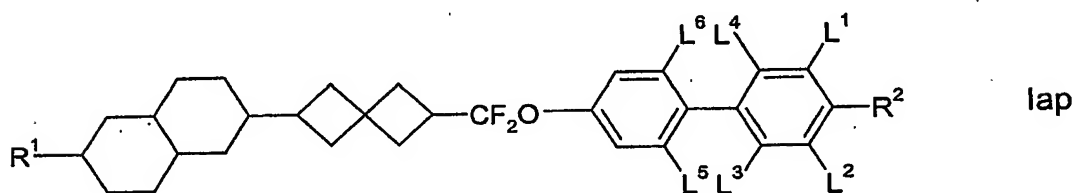
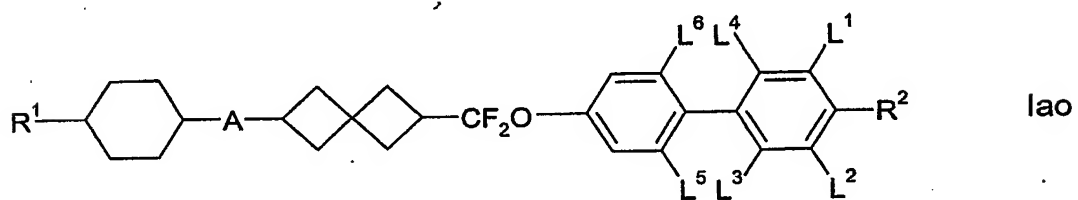
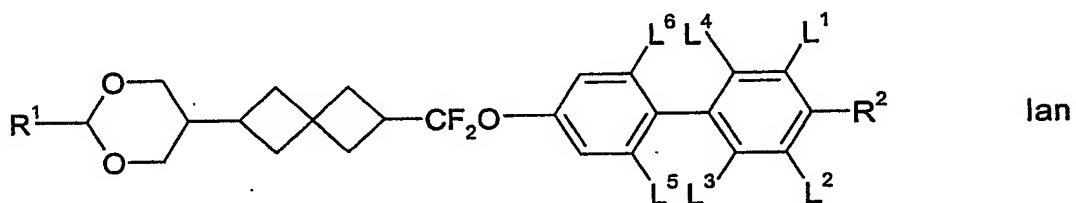
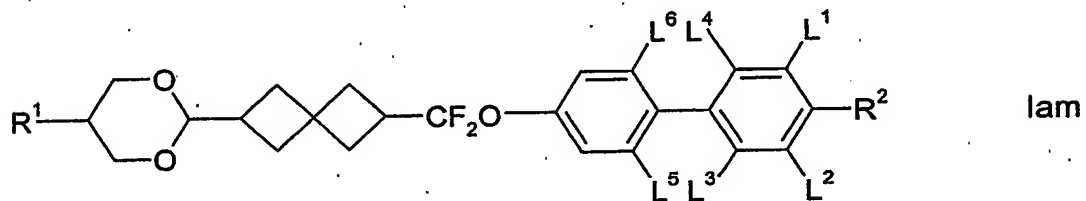
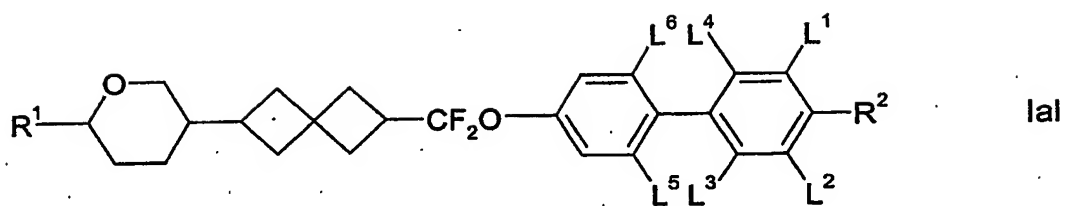
laj



30

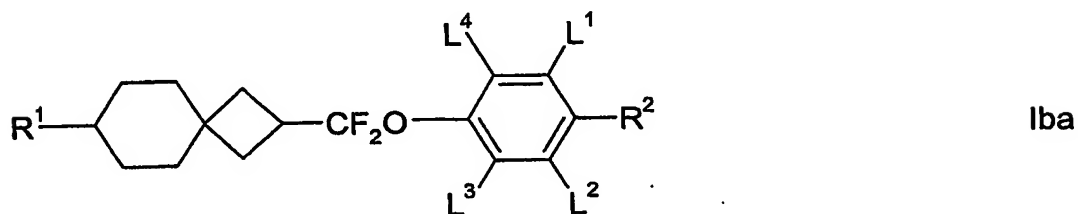
lak

35

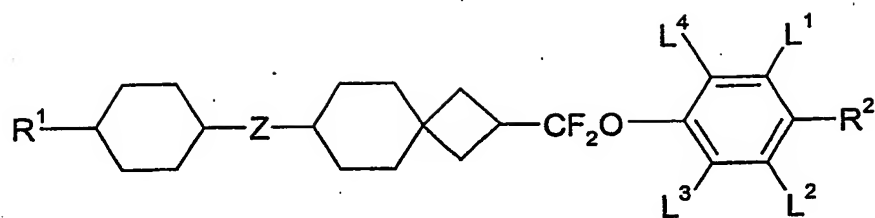


30

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel Ib umfassen die folgenden Formeln:

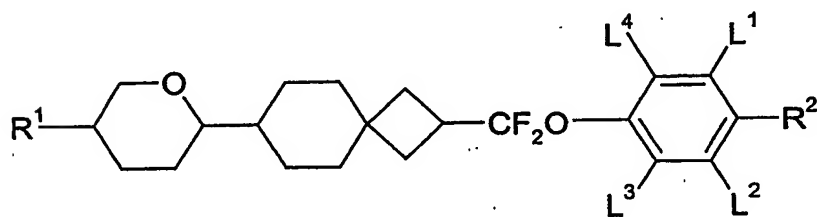


5



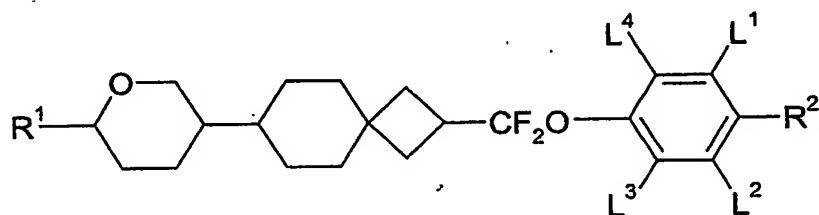
lbb

10



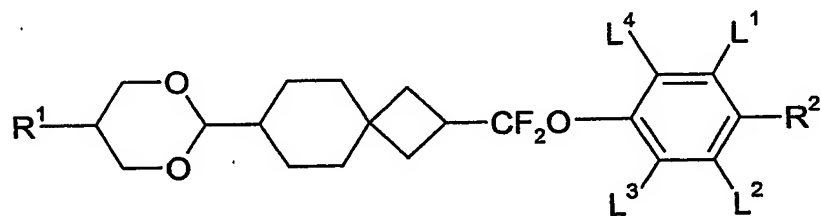
lbc

15



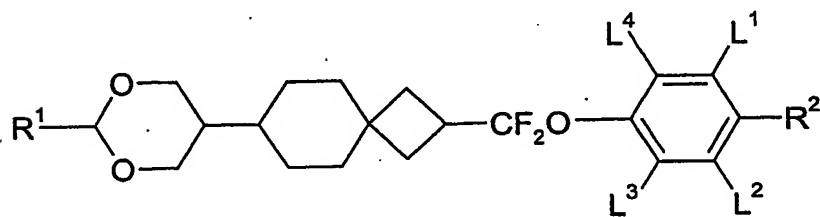
lbd

20



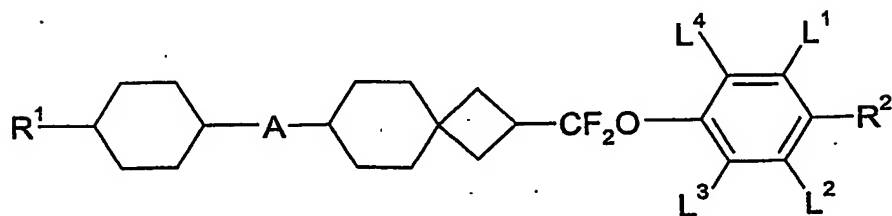
lbe

25



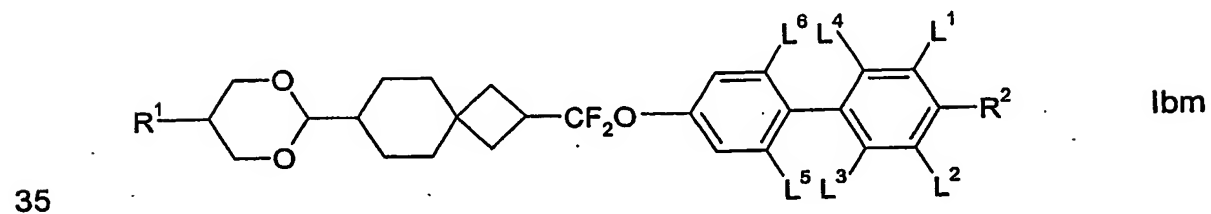
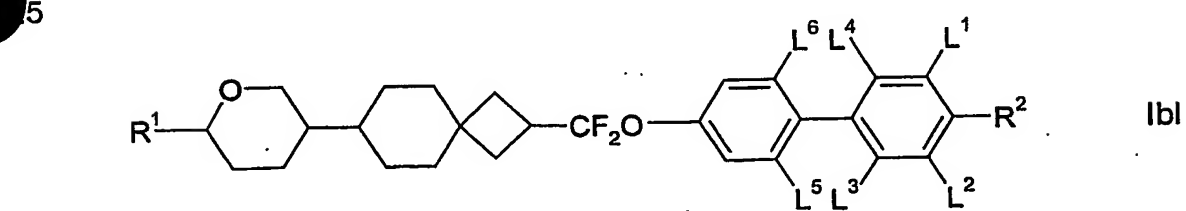
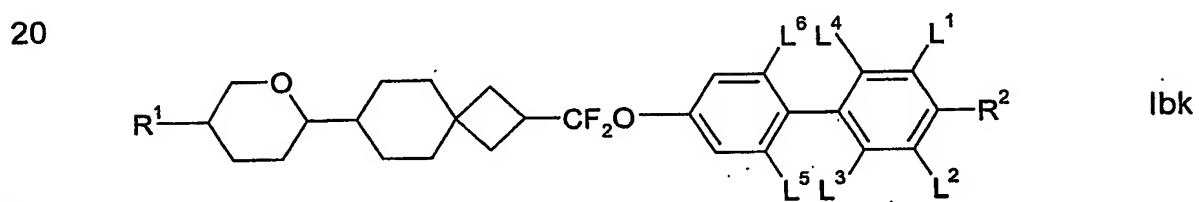
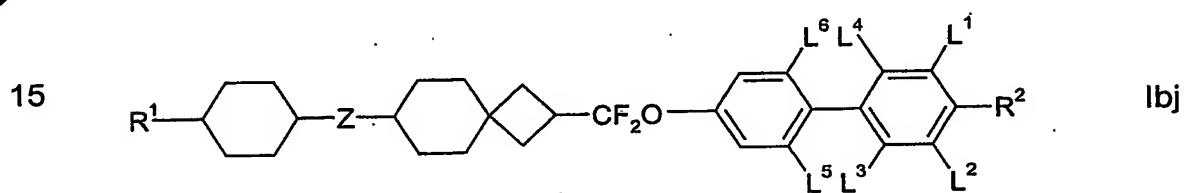
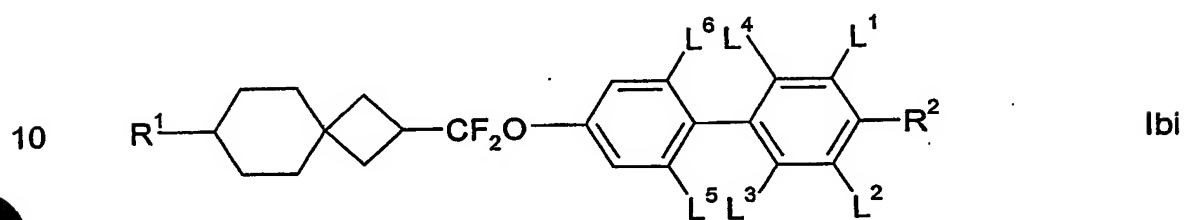
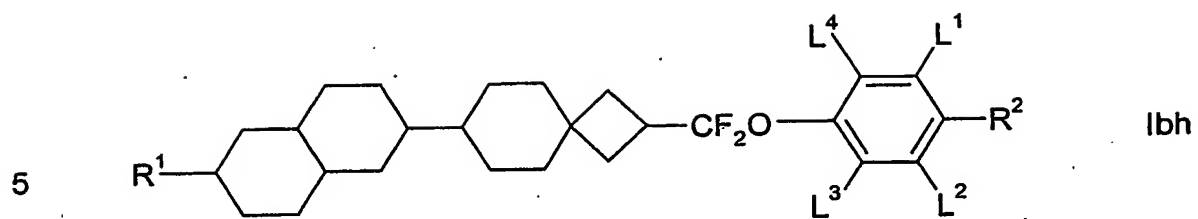
lbf

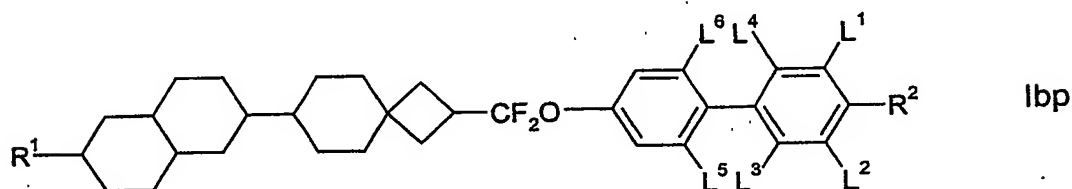
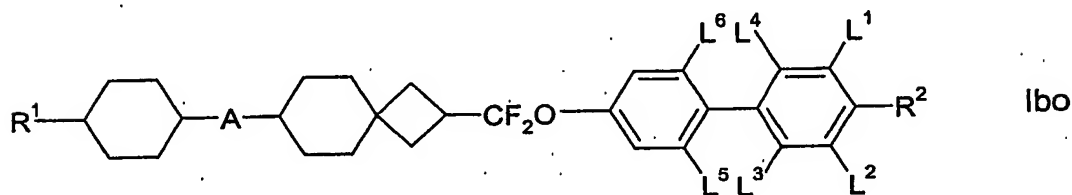
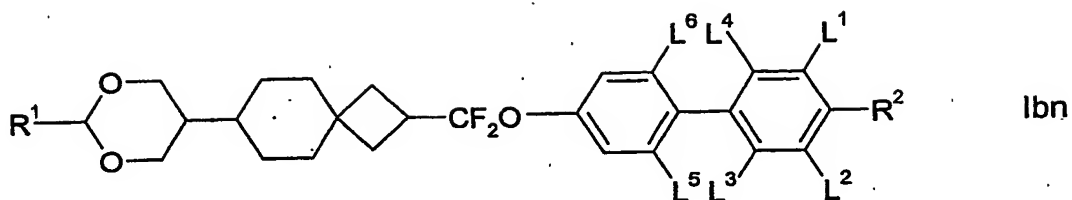
30



lbg

35





20 worin R^1 , R^2 , A und Z die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und L^1 , L^2 , L^3 , L^4 , L^5 und L^6 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden H oder F bedeuten.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel laa bis lap sowie lba bis lbp, worin R^1 H oder einen linearen Alkyl- bzw. Alkoxyrest mit 1 bis 10 C-Atomen oder Alkenyl bzw. Alkenyloxy mit 2 bis 10 C-Atomen bedeutet.

5 Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel laa bis lap sowie lba bis lbp, worin R^2 -F, - CF_3 , - OCF_3 , -CN, -NCS, - SF_5 oder - OC_2H_5 bedeutet.

30 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel laa bis lah sowie lba bis lbh, worin R^2 -F, - CF_3 , - OCF_3 , -CN, -NCS, oder - SF_5 bedeutet, L^1 und L^2 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden F oder H bedeuten und L^3 und L^4 H bedeuten.

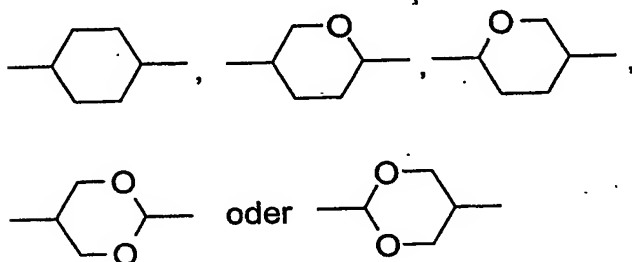
35 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel laa bis lah sowie lba bis lbh, worin R^2 - OC_2H_5 bedeutet, L^2 und L^3 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden F oder H bedeuten und L^1 und L^4 H bedeuten.

5 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Iai bis Iap sowie Ibi bis Ibp, worin R^2 -F, -CF₃, -OCF₃, -CN, -NCS, oder -SF₅ bedeutet, L¹, L², L⁵ und L⁶ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden F oder H bedeuten und L³ und L⁴ H bedeuten.

10 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Iai bis Iap sowie Ibi bis Ibp, worin R^2 -OC₂H₅ bedeutet, L², L³ und L⁶ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden F oder H bedeuten und L¹, L⁴ und L⁵ H bedeuten.

In den Verbindungen der Formeln Iab, Iaj, Ibb und Ibj bedeutet Z vorzugsweise -CH₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -CF₂O- oder eine Einfachbindung, besonders bevorzugt eine Einfachbindung.

15 In den Verbindungen der Formeln Iag, Iao, Ibg und Ibo bedeutet A vorzugsweise



5 Falls R¹ und/oder R² in den vor- und nachstehenden Formeln einen Alkylrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Besonders bevorzugt ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl oder Heptyl, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl oder Pentadecyl.

30 Falls R¹ und/oder R² einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch -O- ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 1 bis 10 C-Atome. Besonders
35 bevorzugt ist die erste CH₂-Gruppe dieses Alkylrestes durch -O- ersetzt, so dass der Rest R¹ und/oder R² die Bedeutung Alkoxy erhält und

insbesondere Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy bedeutet.

Weiterhin kann auch eine CH_2 -Gruppe an anderer Stelle durch -O- ersetzt sein, so dass der Rest R^1 und/oder R^2 vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl bedeutet.

Falls R^1 und/oder R^2 einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch $-\text{CH}=\text{CH}-$ ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach Vinyl, Prop-1- oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

Bevorzugte Alkenylgruppen sind $\text{C}_2\text{-C}_7\text{-1E-Alkenyl}$, $\text{C}_4\text{-C}_7\text{-3E-Alkenyl}$, $\text{C}_5\text{-C}_7\text{-4-Alkenyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_7\text{-5-Alkenyl}$, und $\text{C}_7\text{-6-Alkenyl}$, besonders bevorzugt $\text{C}_2\text{-C}_7\text{-1E-Alkenyl}$, $\text{C}_4\text{-C}_7\text{-3E-Alkenyl}$ und $\text{C}_5\text{-C}_7\text{-4-Alkenyl}$.

Beispiele besonders bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl und 6-Heptenyl. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind insbesondere bevorzugt.

Falls R^1 und/oder R^2 einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch -O- und eine durch -CO- ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beeinhalteten diese eine Acyloxygruppe -CO-O- oder eine Oxycarbonylgruppe -O-CO-. Besonders bevorzugt sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome.

Sie bedeuten demnach insbesondere Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl und 4-(Methoxycarbonyl)butyl.

Falls R^1 und/oder R^2 einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes $-CH=CH-$ und eine benachbarte CH_2 -Gruppe durch CO oder CO-O oder O-CO- ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 13 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders bevorzugt Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypropyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxynonyl, 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypropyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl und 9-Methacryloyloxynonyl.

Falls R^1 und/oder R^2 einen einfach durch CN oder CF_3 substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und die Substitution durch CN oder CF_3 in ω -Position.

Falls R^1 und/oder R^2 einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig. Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in ω -Position.

Verbindungen der Formel I mit verzweigter Flügelgruppe R^1 und/oder R^2 können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen, flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R^1 und/oder R^2 sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentyloxy, 3-Methylpentyloxy, 2-Ethylhexyloxy, 1-Methylhexyloxy und 1-Methylheptyloxy.

Formel I umfasst sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische.

Unter den Verbindungen der Formel I sowie den Unterformeln sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenden Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

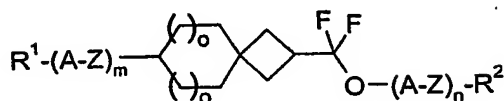
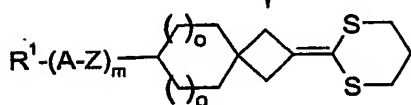
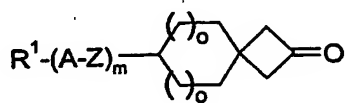
Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die Verbindungen der Formel I können z.B. nach den folgenden Reaktionsschemata oder in Analogie dazu hergestellt werden. Weitere Synthesemethoden finden sich in den Beispielen.

In den Schemata 1 bis 4 haben R^1 , R^2 , A, Z, n, m und o die vorstehend angegebene Bedeutung. L^1 , L^2 , L^3 , L^4 , L^5 und L^6 bedeuten unabhängig voneinander, gleich oder verschieden H oder F.

Schema 1: ($\alpha = 0, 1$)

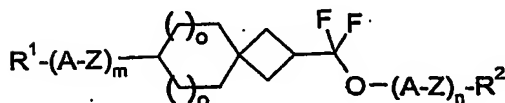
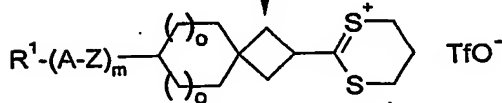
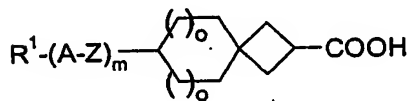
Synthese offenbart in der WO 02/48073 A1.



Schema 2: ($\alpha = 0, 1$)

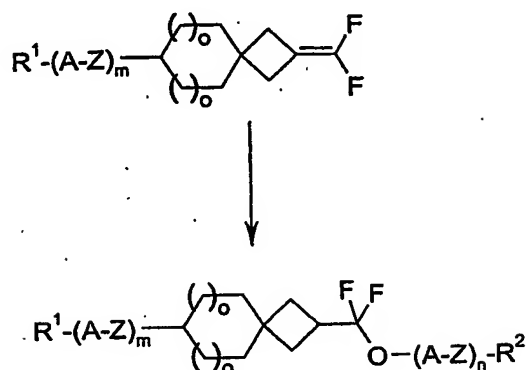
20

Synthese offenbart in der WO 01/64667 A1, in P. Kirsch, M. Bremer, A. Taugerbeck, T. Wallmichrath, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2001, 40, 1480-1484, sowie in der in diesem Artikel zitierten Literatur.

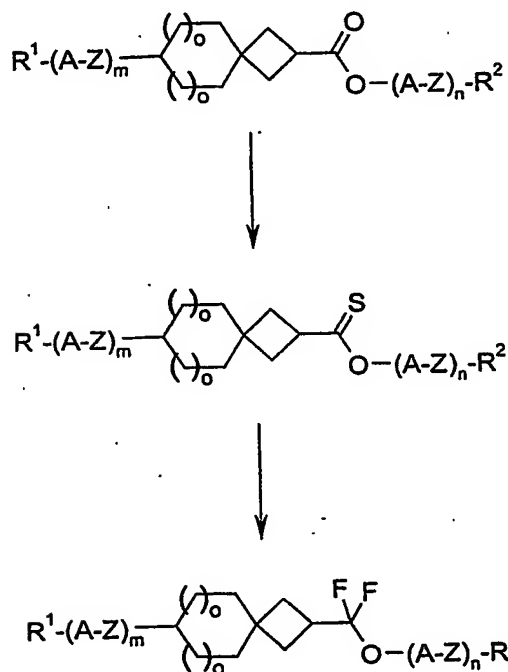


Schema 3: (o = 0, 1)

Synthese offenbart in der EP 1 182 186 A2.

**Schema 4:** (o = 0, 1)

Synthese offenbart in der EP 1 182 186 A2.



35 Die Ausgangsmaterialien sind entweder bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Gegebenenfalls können die Ausgangsstoffe auch in situ gebildet werden, derart, dass man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

5

Die erfindungsgemäßen, flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, besonders bevorzugt 4 bis 30 Komponenten.

10

Insbesondere enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere

15

Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäure-phenyl- oder cyclohexylester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoesäure, der Cyclohexancarbonsäure bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexyl-phenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylgruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

20

25

30

Die wichtigsten als weitere Bestandteile der erfindungsgemäßen Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:

35

R'-L-E-R"

1

R'-L-COO-E-R"

2

R'-L-OOC-E-R"

3



4



5

In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbildern gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, Cyc trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexenylen, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

R' und/oder R'' bedeuten jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 C-Atomen, -F, -Cl, -CN, -NCS, $-(O)_iCH_3-(k+l)F_kCl_l$, wobei i 0 oder 1 und k und l 1, 2 oder 3 sind.

R' und R'' bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 C-Atomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' vonein-

ander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

5 In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R" -F, -Cl, -NCS oder - $(O)_i$ CH_{3-(k+l)} F_kCl_l, wobei i 0 oder 1 und k und l 1, 2 oder 3 sind; die Verbindungen, in denen R" diese Bedeutung hat, werden mit den Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bezeichnet. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b, in denen R" die Bedeutung -F, -Cl, -NCS, -CF₃, -OCHF₂ oder -OCF₃ hat.

10 In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a bis 5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

15 In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R" -CN; diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a bis 5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl.

20 Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

30 Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus den Gruppen A und/oder B und/oder C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfindungsgemäßen Medien sind vorzugsweise:

35 Gruppe A: 0 bis 90 %, vorzugsweise 20 bis 90 %, besonders bevorzugt 30 bis 90 %;

Gruppe B: 0 bis 80 %, vorzugsweise 10 bis 80%, besonders bevorzugt 10 bis 65 %;

5 Gruppe C: 0 bis 80 %, vorzugsweise 5 bis 80 %, besonders bevorzugt 5 bis 50 %;

10 wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfindungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A und/oder B und/oder C vorzugsweise 5 bis 90 % und besonders bevorzugt 10 bis 90 % beträgt.

15 Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40 %, besonders bevorzugt 5 bis 30 % der erfindungsgemäßen Verbindungen. Desweiteren bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40 %, besonders bevorzugt 45 bis 90 % an erfindungsgemäßen Verbindungen. Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen.

20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z.B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation. Weiterhin ist es möglich, die Mischungen auf andere herkömmliche Arten, z. B. durch Verwendung von Vormischungen, z. B. Homologen-Mischungen oder unter Verwendung von sogenannten "Multi-Bottle"-Systemen herzustellen.

30 Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze enthalten. Beispielsweise können 0 bis 15 %, vorzugsweise 0 bis 10 %, pleochroitische Farbstoffe und/oder 35 chirale Dotierstoffe zugesetzt werden. Die einzelnen, zugesetzten Verbindungen werden in Konzentrationen von 0,01 bis 6 %, vorzugsweise

von 0,1 bis 3 %, eingesetzt. Dabei werden jedoch die Konzentrationsangaben der übrigen Bestandteile der Flüssigkristallmischungen also der flüssigkristallinen oder mesogenen Verbindungen, ohne Berücksichtigung der Konzentration dieser Zusatzstoffe angegeben.

5

In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. n und m bedeuten ganze Zahlen, vorzugsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 und 12, wobei $n = m$ oder $n \neq m$ sein kann. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R^{1*} , R^{2*} , L^{1*} und L^{2*} :

10

15

20

25

30

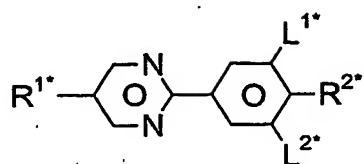
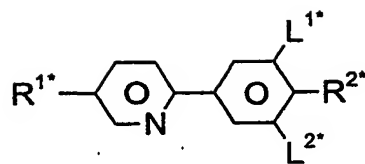
35

Code für R^{1*} , R^{2*} , L^{1*} , L^{2*}	R^{1*}	R^{2*}	L^{1*}	L^{2*}
nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
nOm	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H
nO.m	OC_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
nN	C_nH_{2n+1}	CN	H	H
nN.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	F
nN.F.F	C_nH_{2n+1}	CN	F	F
nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H
nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H
nF.F	C_nH_{2n+1}	F	H	F
nmF	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	F
nCF ₃	C_nH_{2n+1}	CF ₃	H	H
nOCF ₃	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	H	H
n-Vm	C_nH_{2n+1}	$-CH=CH-C_mH_{2m+1}$	H	H
nV-Vm	$C_nH_{2n+1}-CH=CH-$	$-CH=CH-C_mH_{2m+1}$	H	H

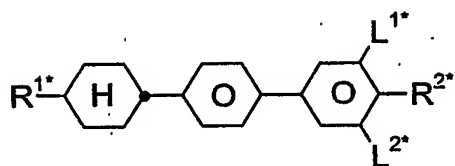
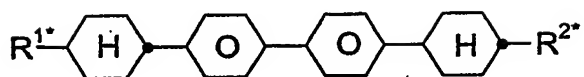
Bevorzugte Mischungskomponenten finden sich in den Tabellen A und B.

Tabelle A:

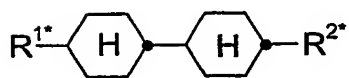
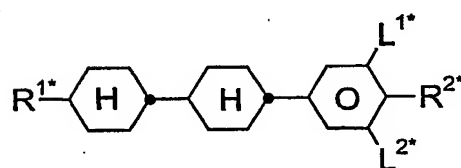
5

**PYP****PYRP**

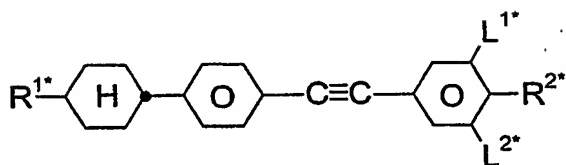
10

**BCH****CBC**

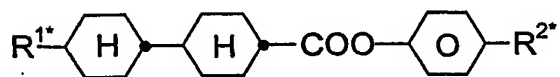
15

**CCH****CCP**

20

**CPTP**

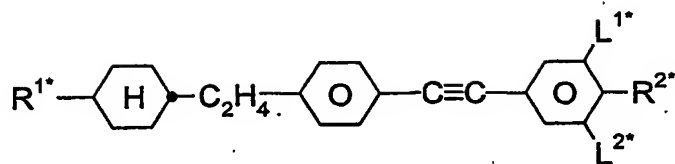
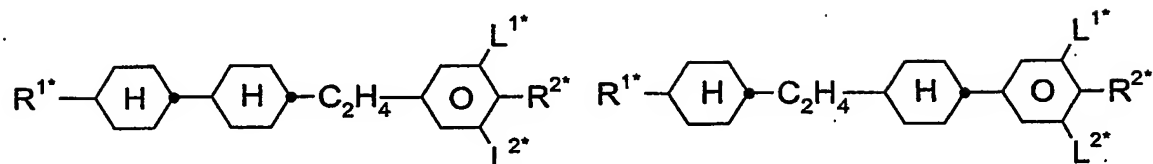
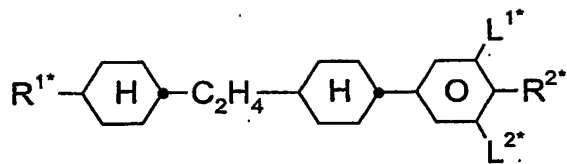
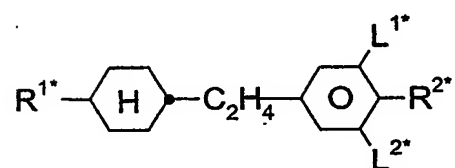
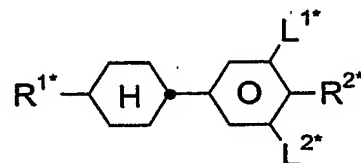
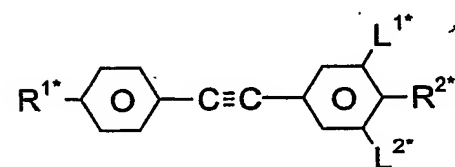
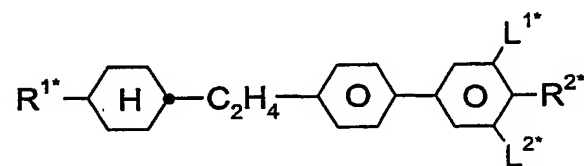
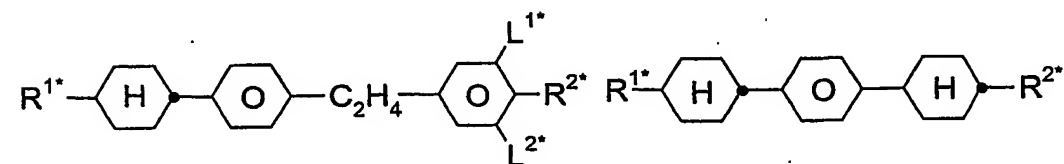
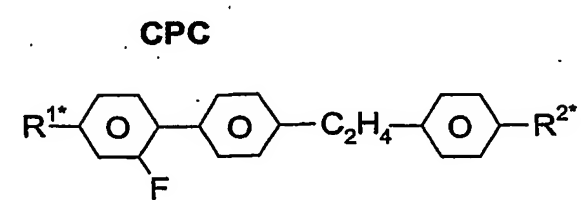
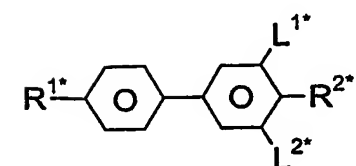
25

**CP**

30

**CCPC**

35

**CEPTP****ECCP****CECP****EPCH****PCH****PTP****BECH****EBCH****CPC****B****FET-nF**

5

10

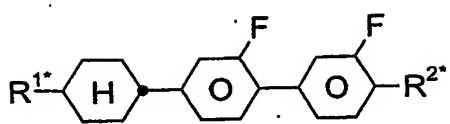
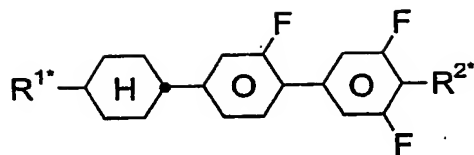
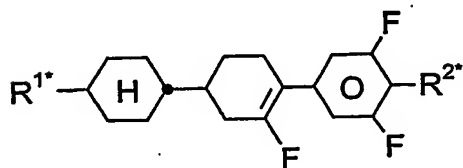
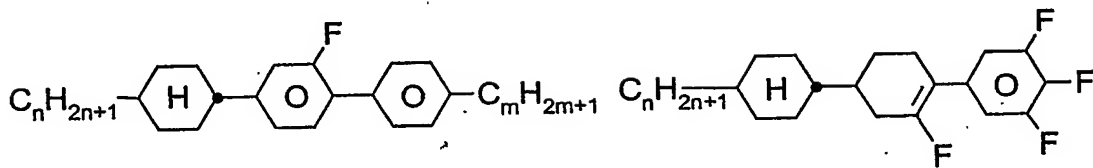
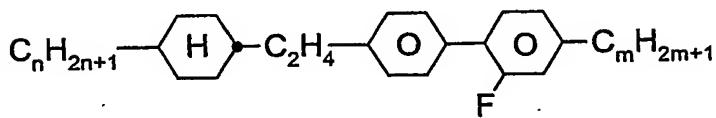
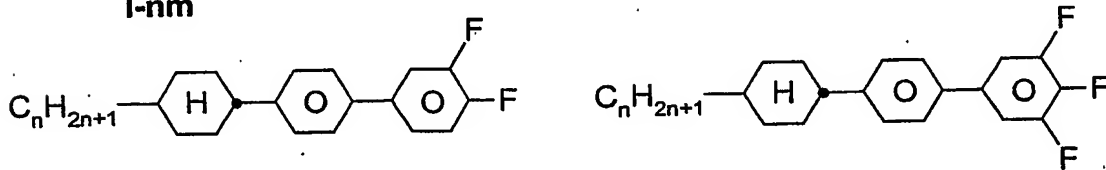
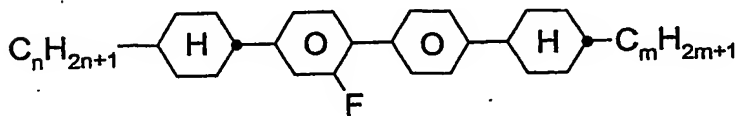
15

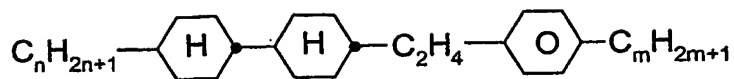
20

25

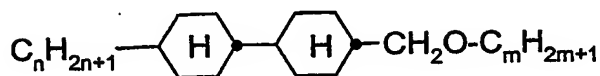
30

35

**CGG****CGU****CFU****Tabelle B:****BCH-n.Fm****CFU-n-F****I-nm****BCH-nF.F****BCH-nF.F.F****CBC-nmF**

**ECCP-nm**

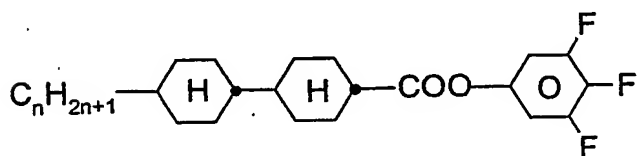
5

**CCH-n1Em**

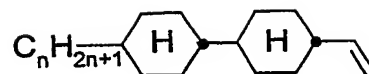
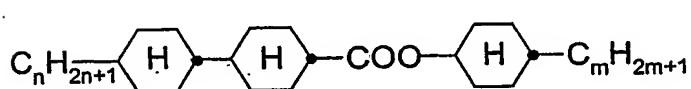
10

**OS-nm**

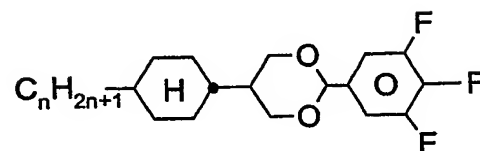
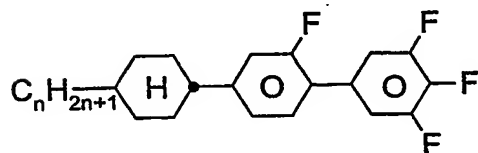
15

**CCZU-n-F**

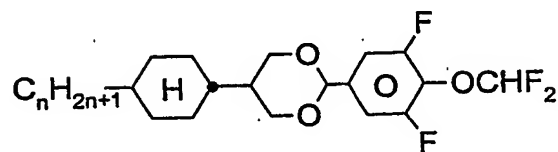
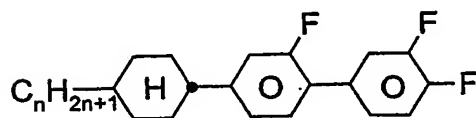
20

**CH-nm****CC-n-V**

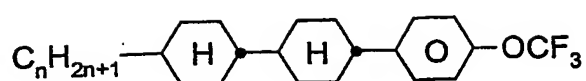
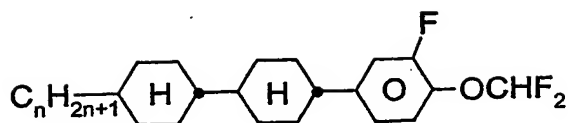
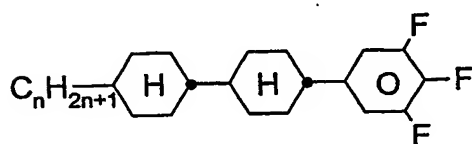
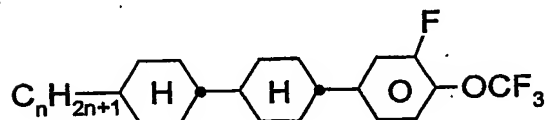
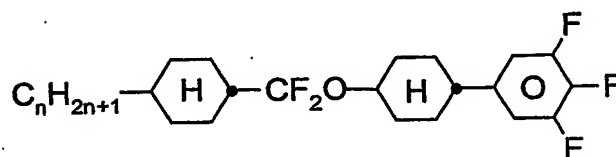
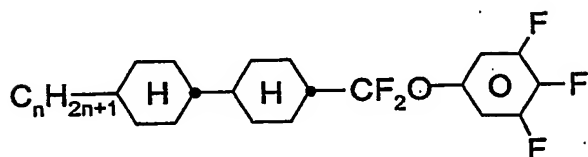
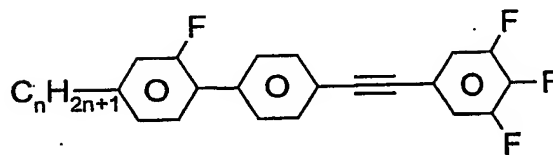
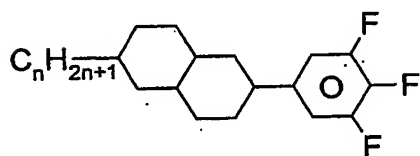
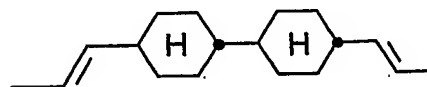
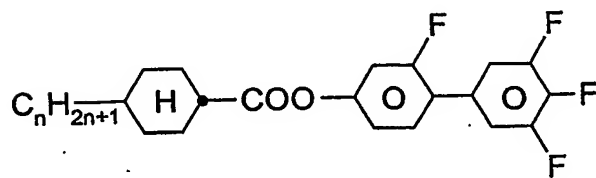
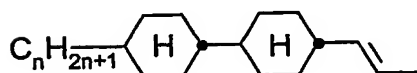
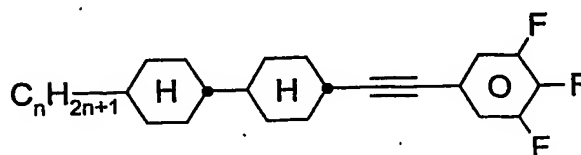
25

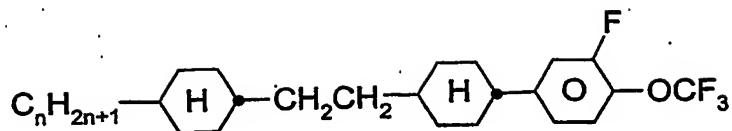
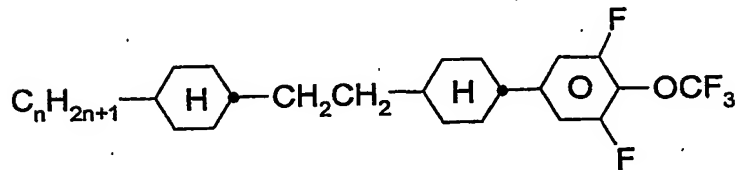
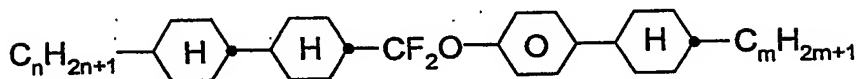
**CGU-n-F****CDU-n-F**

30

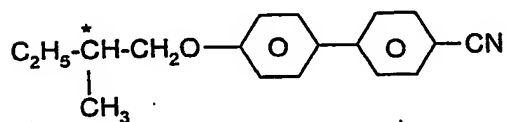
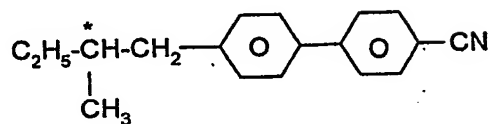
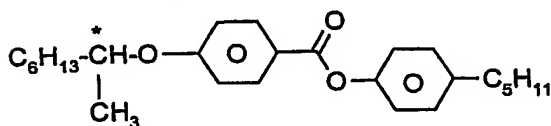
**CGG-n-F****CDU-n-OD**

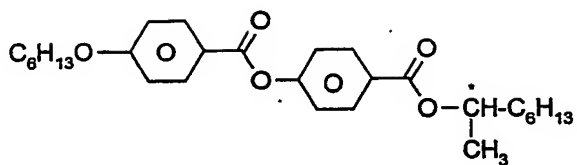
35

**CCP-nOCF₃****CCP-nOCF₂.F****CCP-nF.F.F****CCP-nOCF₃.F****CCQU-n-F****CQCU-n-F****Dec-U-n-F****GPTU-n-F****CZGU-n-F****CC-1V-V1****CC-n-V1****CCTU-n-F**

**CECG-n-OT****CECU-n-OT****CCQPC-n-m****Tabelle C:**

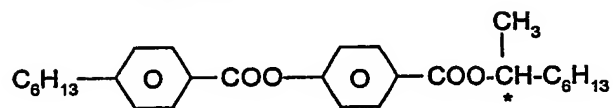
In der Tabelle C werden mögliche Dotierstoffe angegeben, die in der Regel den erfindungsgemäßen Mischungen zugesetzt werden.

**C 15****CB 15****CM 21**



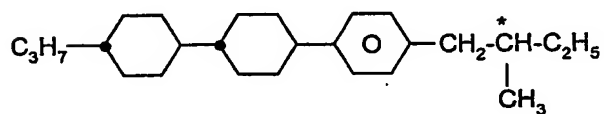
5

CM 33



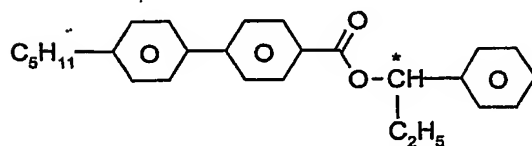
10

R/S 811



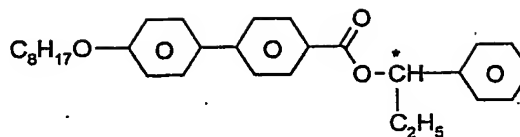
15

CM 44

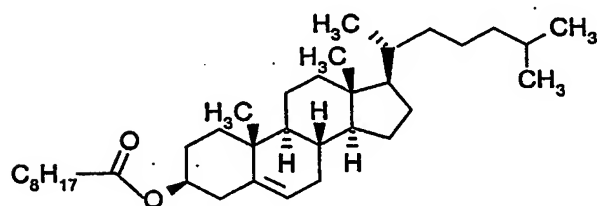


20

CM 45

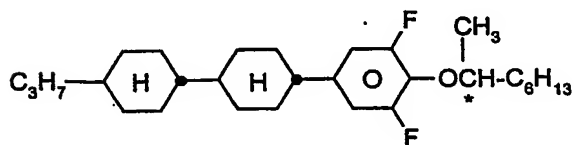


CM 47



30

CN



35

R/S 2011

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Mischungen, die neben einer oder mehreren Verbindungen der Formel I zwei, drei oder mehr Verbindungen ausgewählt aus der Tabelle B enthalten.

5

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu beschränken. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt und Kl.p. = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, Sm = smektische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar. Δn bedeutet optische Anisotropie (589 nm, 20°C) und $\Delta \epsilon$ die dielektrische Anisotropie (1kHz, 20°C).

10

15

Die Δn - und $\Delta \epsilon$ -Werte der erfindungsgemäßen Verbindungen wurden durch Extrapolation aus flüssigkristallinen Mischungen erhalten, die zu 10 % aus der jeweiligen erfindungsgemäßen Verbindung und zu 90 % aus dem kommerziell erhältlichen Flüssigkristall ZLI 4792 (Fa. Merck, Darmstadt) bestanden.

20

"Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt gegebenenfalls Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenchlorid, Diethylether oder Toluol, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Destillation unter reduziertem Druck oder Kristallisation und/oder Chromatographie.

25

Vor- und nachstehend werden folgende Abkürzungen verwendet:

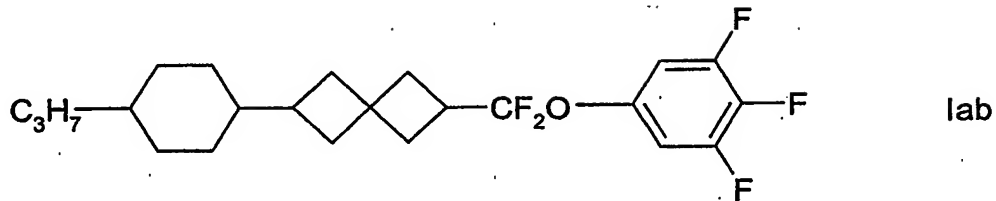
30

DBH	1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin
DMF	Dimethylformamid
LDA	Lithiumdiisopropylamid
n-BuLi	n-Butyllithium
RT	Raumtemperatur (etwa 20°C)
THF	Tetrahydrofuran

35

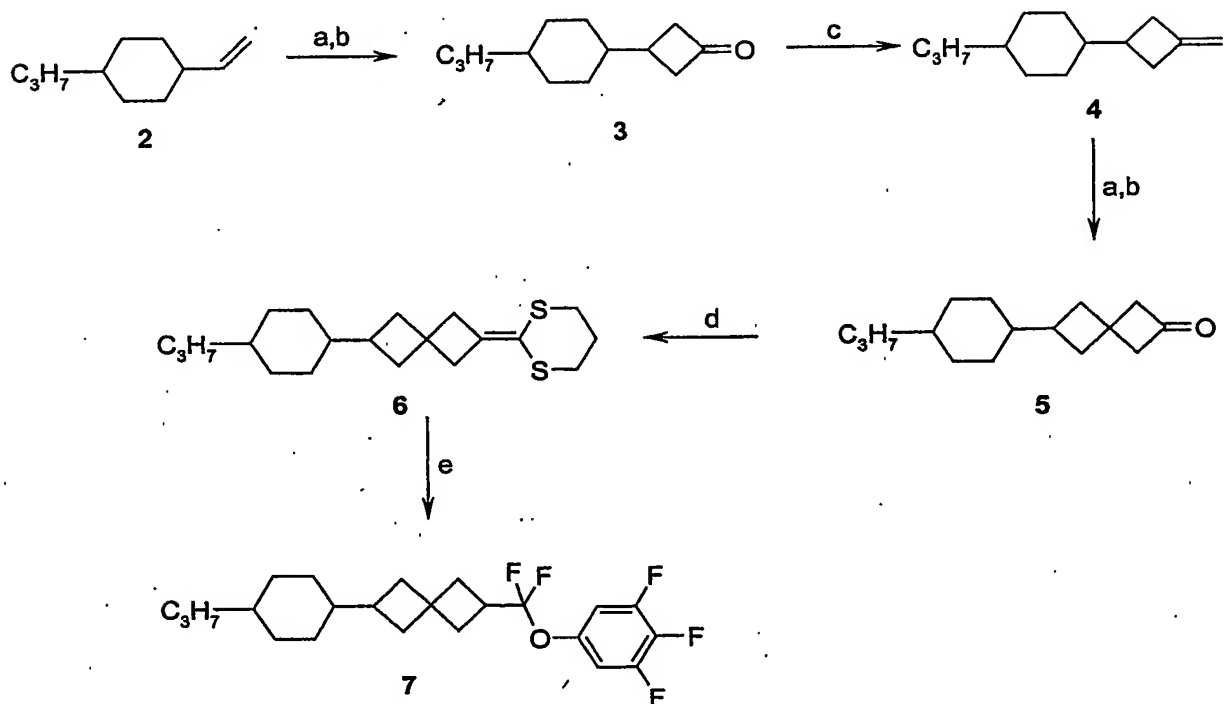
Beispiel 1

Die Verbindung der folgenden Formel



10
2-(Difluor-[3,4,5-trifluorophenyl]oxymethyl)-6-(4-propylcyclohexyl)spiro[3.3]-
heptan [7]

wird wie folgt hergestellt:



35
Reagenzien und Reaktionsbedingungen: a) Trichloracetylchlorid, Zn, Ether; b) Zn, HOAc; c) $(\text{Ph}_3\text{P})\text{CH}^+\text{Br}^-$, KOtBu, THF; 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian, nBuLi, THF, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; e) 1. 3,4,5-Trifluorphenol, Et_3N , CH_2Cl_2 , -78°C ; 2. $\text{Et}_3\text{N} \cdot 3\text{HF}$, DBH, $78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$.

1. Stufe

2-(6-{4-n-Propylcyclohexyl}spiro[3.3]hept-2-yliden)[1,3]dithian 6

5 15,5 g (80,3 mmol) 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian werden in 150 ml THF
gelöst und bei -70°C 51 ml (80,3 mmol) n-BuLi (15proz. in Hexan) zügig
zutropfen gelassen. Anschließend läßt man den Ansatz innerhalb von 4 h
auf 0°C auftauen, rührt 10 min ohne Kühlung, kühlt erneut auf -70°C ab
und gibt eine Lösung von 17,0 g (72,5 mmol) 6-(4-n-Propylcyclohexyl)-
10 spiro[3.3]heptan-2-on 5 in 50 ml THF tropfenweise hinzu. Der Ansatz wird
über Nacht bei Raumtemperatur rühren gelassen, mit gesättigter
Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert und mit Dichlormethan
extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser
gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im
15 Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus n-Heptan umkristallisiert. Man
erhält das Dithioacetal 6 als farblose Blättchen.

2. Stufe

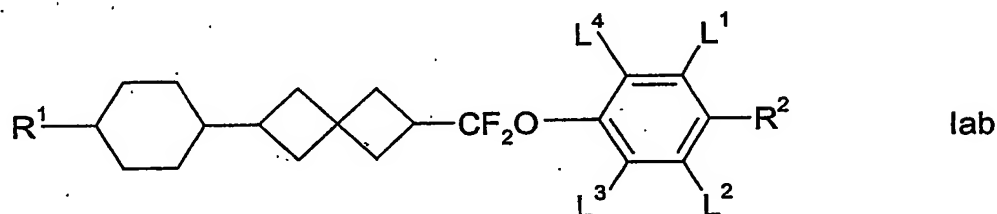
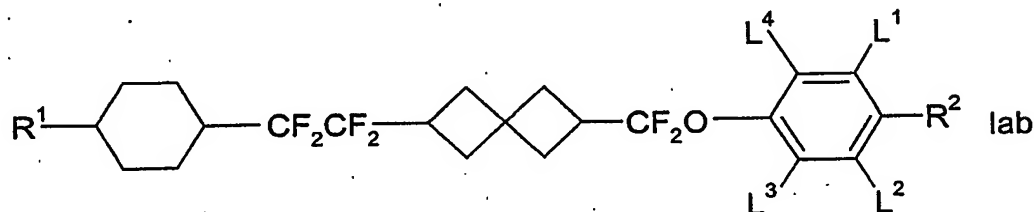
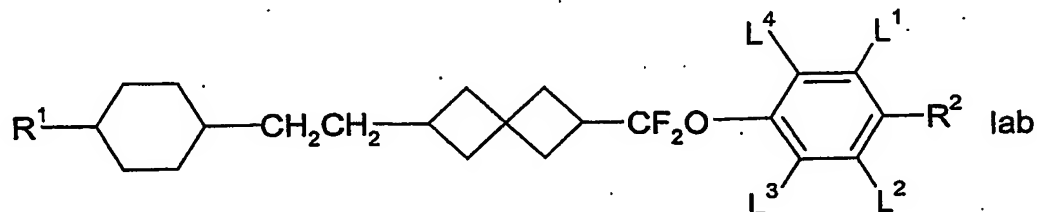
20 10,0 g (29,7 mmol) des Dithioacetals 6 werden in 100 ml Dichlormethan
gelöst und unter Eis-Kochsalzkühlung 2,6 ml (30,0 mmol) Trifluormethan-
sulfonsäure zutropfen gelassen. Nach 5 min wird die Kühlung entfernt und
der Ansatz 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird auf
-70°C gekühlt, eine Mischung aus 7,5 ml (54,0 mmol) Triethylamin und
5 6,67 g (45,0 mol) Trifluorphenol in 30 ml Dichlormethan hinzugegeben und
1 h bei -70°C gerührt. Dann werden 24,2 ml (0,150 mol) Triethylamin-
tris(hydrofluorid) hinzugegeben und nach 5 min 42,9 g (0,150 mol) DBH,
suspendiert in 60 ml Dichlormethan, portionsweise innerhalb von ca. 30
min hinzugegeben. Nach 90 min wird der Ansatz auftauen gelassen und
30 mit 1 M Natronlauge und wäßriger Hydrogensulfidlösung hydrolysiert. Die
organische Phase wird abgetrennt, mit gesättigter Natriumchloridlösung
gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im
Vakuum entfernt und der Rückstand mit n-Heptan über Kieselgel filtriert.
Man erhält die Spiroverbindung 7 als farblosen Feststoff vom Schmp.
35 43°C.

K 43 N 46,6 l

 $\Delta\epsilon = 9,1$ $\Delta n = 0,0668$ $\gamma_1 = 132 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ^{19}F -NMR (235 MHz, CDCl_3)

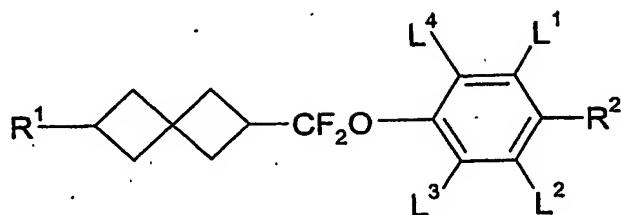
$\delta = -79,2 \text{ ppm}$ (d, $^3J_{\text{F,H}} = 10,6 \text{ Hz}$, 2 F, CF_2O), $-133,2$ (mc, 2 F, Ar-F), $-164,7$ (tt, $^3J_{\text{F,F}} = 20,8 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{F,H}} = 5,9 \text{ Hz}$, 1 F, Ar-F).

Analog Beispiel 1 werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:

Beispiele 2-126Beispiele 127-252Beispiele 253-378

Beispiele 379-504

5



1aa

10

15

20

5

30

35

Beispiele	R ¹	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R ²
1. 127. 253. 379.	C ₃ H ₇	F	F	H	H	F
2. 128. 254. 380.	C ₃ H ₇	F	H	H	H	F
3. 129. 255. 381.	C ₃ H ₇	H	H	H	H	F
4. 130. 256. 382.	C ₂ H ₅	H	H	H	H	F
5. 131. 257. 383.	C ₂ H ₅	F	H	H	H	F
6. 132. 258. 384.	C ₂ H ₅	F	F	H	H	F
7. 133. 259. 385.	C ₄ H ₉	H	H	H	H	F
8. 134. 260. 386.	C ₄ H ₉	F	H	H	H	F
9. 135. 261. 387.	C ₄ H ₉	F	F	H	H	F
10. 136. 262. 388.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H	F
11. 137. 263. 389.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	H	F
12. 138. 264. 390.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	H	F
13. 139. 265. 391.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	F
14. 140. 266. 392.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	H	F
15. 141. 267. 393.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	H	F
16. 142. 268. 394.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	H	F
17. 143. 269. 395.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	H	F
18. 144. 270. 396.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	H	F
19. 145. 271. 397.	C ₂ H ₅	H	H	H	H	CF ₃
20. 146. 272. 398.	C ₂ H ₅	F	H	H	H	CF ₃
21. 147. 273. 399.	C ₂ H ₅	F	F	H	H	CF ₃
22. 148. 274. 400.	C ₃ H ₇	H	H	H	H	CF ₃
23. 149. 275. 401.	C ₃ H ₇	F	H	H	H	CF ₃
24. 150. 276. 402.	C ₃ H ₇	F	F	H	H	CF ₃

Beispiele				R ¹	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R ²
5	25.	151.	277.	403.	C ₄ H ₉	H	H	H	CF ₃
	26.	152.	278.	404.	C ₄ H ₉	F	H	H	CF ₃
	27.	153.	279.	405.	C ₄ H ₉	F	F	H	CF ₃
	28.	154.	280.	406.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	CF ₃
	29.	155.	281.	407.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	CF ₃
10	30.	156.	282.	408.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	CF ₃
	31.	157.	283.	409.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	CF ₃
	32.	158.	284.	410.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	CF ₃
	33.	159.	285.	411.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	CF ₃
	34.	160.	286.	412.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	CF ₃
15	35.	161.	287.	413.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	CF ₃
	36.	162.	288.	414.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	CF ₃
	37.	163.	289.	415.	C ₂ H ₅	H	H	H	OCF ₃
	38.	164.	290.	416.	C ₂ H ₅	F	H	H	OCF ₃
	39.	165.	291.	417.	C ₂ H ₅	F	F	H	OCF ₃
20	40.	166.	292.	418.	C ₃ H ₇	H	H	H	OCF ₃
	41.	167.	293.	419.	C ₃ H ₇	F	H	H	OCF ₃
	42.	168.	294.	420.	C ₃ H ₇	F	F	H	OCF ₃
	43.	169.	295.	421.	C ₄ H ₉	H	H	H	OCF ₃
	44.	170.	296.	422.	C ₄ H ₉	F	H	H	OCF ₃
25	45.	171.	297.	423.	C ₄ H ₉	F	F	H	OCF ₃
	46.	172.	298.	424.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	OCF ₃
	47.	173.	299.	425.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	OCF ₃
	48.	174.	300.	426.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	OCF ₃
	49.	175.	301.	427.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	OCF ₃
30	50.	176.	302.	428.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	OCF ₃
	51.	177.	303.	429.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	OCF ₃
	52.	178.	304.	430.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	OCF ₃
	53.	179.	305.	431.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	OCF ₃
	54.	180.	306.	432.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	OCF ₃
35	55.	181.	307.	433.	C ₂ H ₅	H	H	H	CN
	56.	182.	308.	434.	C ₂ H ₅	F	H	H	CN

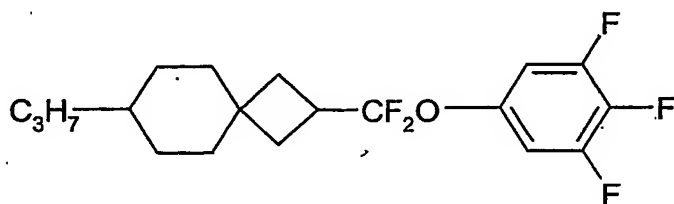
Beispiele				R ¹	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R ²	
5	57.	183.	309.	435.	C ₂ H ₅	F	F	H	H	CN
	58.	184.	310.	436.	C ₃ H ₇	H	H	H	H	CN
	59.	185.	311.	437.	C ₃ H ₇	F	H	H	H	CN
	60.	186.	312.	438.	C ₃ H ₇	F	F	H	H	CN
	61.	187.	313.	439.	C ₄ H ₉	H	H	H	H	CN
10	62.	188.	314.	440.	C ₄ H ₉	F	H	H	H	CN
	63.	189.	315.	441.	C ₄ H ₉	F	F	H	H	CN
	64.	190.	316.	442.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H	CN
	65.	191.	317.	443.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	H	CN
	66.	192.	318.	444.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	H	CN
15	67.	193.	319.	445.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	CN
	68.	194.	320.	446.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	H	CN
	69.	195.	321.	447.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	H	CN
	70.	196.	322.	448.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	H	CN
	71.	197.	323.	449.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	H	CN
20	72.	198.	324.	450.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	H	CN
	73.	199.	325.	451.	C ₂ H ₅	H	H	H	H	NCS
	74.	200.	326.	452.	C ₂ H ₅	F	H	H	H	NCS
	75.	201.	327.	453.	C ₂ H ₅	F	F	H	H	NCS
	76.	202.	328.	454.	C ₃ H ₇	H	H	H	H	NCS
25	77.	203.	329.	455.	C ₃ H ₇	F	H	H	H	NCS
	78.	204.	330.	456.	C ₃ H ₇	F	F	H	H	NCS
	79.	205.	331.	457.	C ₄ H ₉	H	H	H	H	NCS
	80.	206.	332.	458.	C ₄ H ₉	F	H	H	H	NCS
	81.	207.	333.	459.	C ₄ H ₉	F	F	H	H	NCS
30	82.	208.	334.	460.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H	NCS
	83.	209.	335.	461.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	H	NCS
	84.	210.	336.	462.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	H	NCS
	85.	211.	337.	463.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	NCS
	86.	212.	338.	464.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	H	NCS
35	87.	213.	339.	465.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	H	NCS
	88.	214.	340.	466.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	H	NCS

	Beispiele				R ¹	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R ²
5	89.	215.	341.	467.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	H	NCS
	90.	216.	342.	468.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	H	NCS
	91.	217.	343.	469.	C ₂ H ₅	H	H	H	H	SF ₅
	92.	218.	344.	470.	C ₂ H ₅	F	H	H	H	SF ₅
	93.	219.	345.	471.	C ₂ H ₅	F	F	H	H	SF ₅
10	94.	220.	346.	472.	C ₃ H ₇	H	H	H	H	SF ₅
	95.	221.	347.	473.	C ₃ H ₇	F	H	H	H	SF ₅
	96.	222.	348.	474.	C ₃ H ₇	F	F	H	H	SF ₅
	97.	223.	349.	475.	C ₄ H ₉	H	H	H	H	SF ₅
	98.	224.	350.	476.	C ₄ H ₉	F	H	H	H	SF ₅
15	99.	225.	351.	477.	C ₄ H ₉	F	F	H	H	SF ₅
	100.	226.	352.	478.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H	SF ₅
	101.	227.	353.	479.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	H	SF ₅
	102.	228.	354.	480.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	H	SF ₅
	103.	229.	355.	481.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	SF ₅
20	104.	230.	356.	482.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	H	SF ₅
	105.	231.	357.	483.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	H	SF ₅
	106.	232.	358.	484.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	H	SF ₅
	107.	233.	359.	485.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	H	SF ₅
	108.	234.	360.	486.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	H	SF ₅
25	109.	235.	361.	487.	C ₂ H ₅	H	H	H	H	OC ₂ H ₅
	110.	236.	362.	488.	C ₂ H ₅	F	H	H	H	OC ₂ H ₅
	111.	237.	363.	489.	C ₂ H ₅	F	H	F	H	OC ₂ H ₅
	112.	238.	364.	490.	C ₃ H ₇	H	H	H	H	OC ₂ H ₅
	113.	239.	365.	491.	C ₃ H ₇	F	H	H	H	OC ₂ H ₅
30	114.	240.	366.	492.	C ₃ H ₇	F	H	F	H	OC ₂ H ₅
	115.	241.	367.	493.	C ₄ H ₉	H	H	H	H	OC ₂ H ₅
	116.	242.	368.	494.	C ₄ H ₉	F	H	H	H	OC ₂ H ₅
	117.	243.	369.	495.	C ₄ H ₉	F	H	F	H	OC ₂ H ₅
	118.	244.	370.	496.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H	OC ₂ H ₅
35	119.	245.	371.	497.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	H	OC ₂ H ₅
	120.	246.	372.	498.	C ₅ H ₁₁	F	H	F	H	OC ₂ H ₅

Beispiele				R ¹	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R ²
121.	247.	373.	499.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	OC ₂ H ₅
122.	248.	374.	500.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	H	OC ₂ H ₅
123.	249.	375.	501.	C ₆ H ₁₃	F	H	F	H	OC ₂ H ₅
124.	250.	376.	502.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	H	OC ₂ H ₅
125.	251.	377.	503.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	H	OC ₂ H ₅
126.	252.	378.	504.	C ₇ H ₁₅	F	H	F	H	OC ₂ H ₅

Beispiel 505

Die Verbindung der folgenden Formel

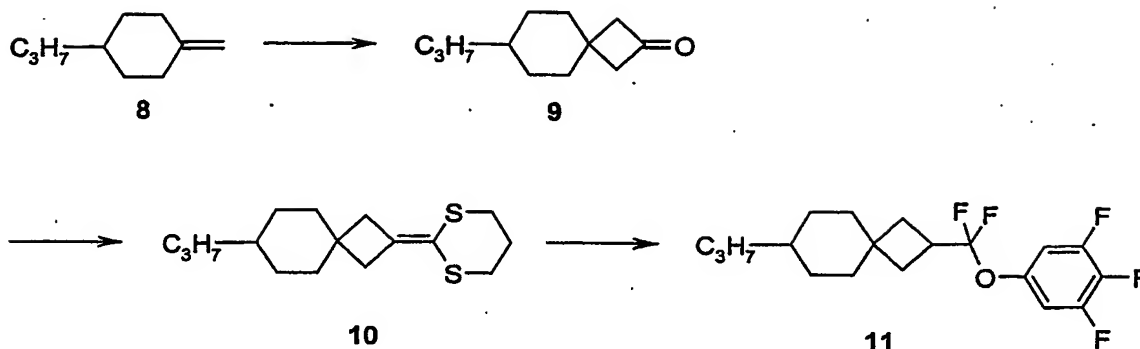


Iba

2-(Difluor-[3,4,5-trifluorophenyl]oxymethyl)-7-(4-n-propylcyclohexyl)-spiro[5.3]nonan (11)

wird wie folgt hergestellt:

In Analogie zu der in Beispiel 1 beschriebenen Synthese wird 2-(Difluor-[3,4,5-trifluorophenyl]oxymethyl)-7-(4-n-propylcyclohexyl)spiro[5.3]nonan (11) aus 7-(4-n-propylcyclohexyl)spiro[5.3]nonan-2-on (9) erhalten.



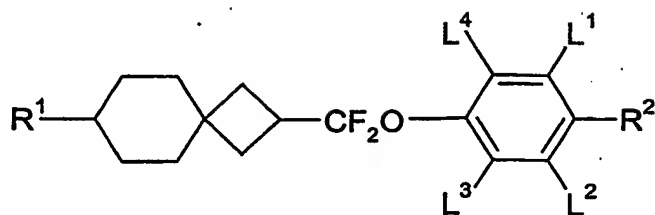
8,90 g (32,0 mmol) des Dithioacetals **10** werden in 80 ml Dichlormethan gelöst und unter Eis-Kochsalzkühlung 2,8 ml (32,0 mmol) Trifluormethansulfonsäure zutropfen gelassen. Nach 5 min wird die Kühlung entfernt und der Ansatz 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird auf -70°C gekühlt, eine Mischung aus 7,1 ml (51,0 mmol) Triethylamin und 7,10 g (48,0 mmol) Trifluorphenol in 80 ml Dichlormethan hinzugegeben und 1 h bei -70°C gerührt. Dann werden 25,8 ml (0,160 mol) Triethylamin-tris(hydrofluorid) hinzugegeben und nach 5 min 45,8 g (0,150 mol) DBH, suspendiert in 60 ml Dichlormethan, portionsweise innerhalb von ca. 30 min hinzugegeben. Nach 90 min wird der Ansatz auftauen gelassen und mit 1 M Natronlauge und wäßriger Hydrogensulfidlösung hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit n-Heptan über Kieselgel filtriert. Das Rohprodukt wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Sdp. $158^\circ\text{C}/0,1$ mbar). Man erhält die Spiroverbindung **11**.

$\Delta\varepsilon = 7,4$
 $\Delta n = 0,0641$

Analog Beispiel 3529 werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden, erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:

Beispiele 506-630

5

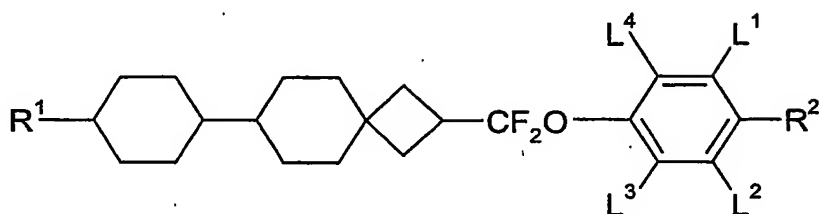


Iba

10

Beispiele 631-756

15

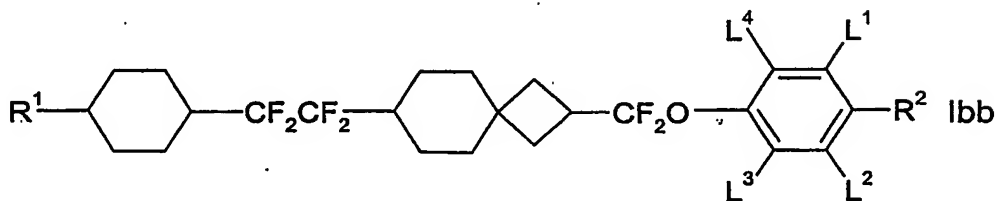


Ibb

20

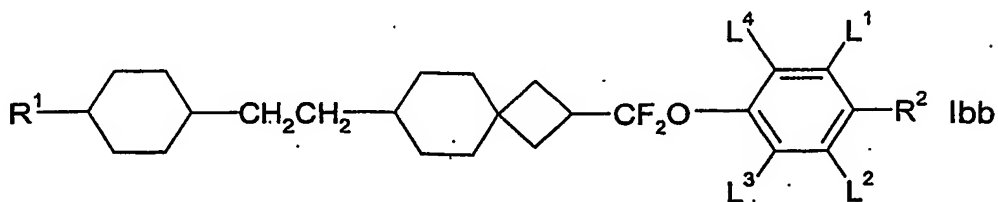
Beispiele 757-882

25



Ibb

30

Beispiele 883-1008

Ibb

35

	Beispiele				R ¹	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R ²
5	505.	631.	757.	883.	C ₃ H ₇	F	F	H	H	F
	506.	632.	758.	884.	C ₃ H ₇	F	H	H	H	F
	507.	633.	759.	885.	C ₃ H ₇	H	H	H	H	F
	508.	634.	760.	886.	C ₂ H ₅	H	H	H	H	F
	509.	635.	761.	887.	C ₂ H ₅	F	H	H	H	F
10	510.	636.	762.	888.	C ₂ H ₅	F	F	H	H	F
	511.	637.	763.	889.	C ₄ H ₉	H	H	H	H	F
	512.	638.	764.	890.	C ₄ H ₉	F	H	H	H	F
	513.	639.	765.	891.	C ₄ H ₉	F	F	H	H	F
	514.	640.	766.	892.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H	F
15	515.	641.	767.	893.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	H	F
	516.	642.	768.	894.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	H	F
	517.	643.	769.	895.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	F
	518.	644.	770.	896.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	H	F
	519.	645.	771.	897.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	H	F
20	520.	646.	772.	898.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	H	F
	521.	647.	773.	899.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	H	F
	522.	648.	774.	900.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	H	F
	523.	649.	775.	901.	C ₂ H ₅	H	H	H	H	CF ₃
	524.	650.	776.	902.	C ₂ H ₅	F	H	H	H	CF ₃
25	525.	651.	777.	903.	C ₂ H ₅	F	F	H	H	CF ₃
	526.	652.	778.	904.	C ₃ H ₇	H	H	H	H	CF ₃
	527.	653.	779.	905.	C ₃ H ₇	F	H	H	H	CF ₃
	528.	654.	780.	906.	C ₃ H ₇	F	F	H	H	CF ₃
	529.	655.	781.	907.	C ₄ H ₉	H	H	H	H	CF ₃
30	530.	656.	782.	908.	C ₄ H ₉	F	H	H	H	CF ₃
	531.	657.	783.	909.	C ₄ H ₉	F	F	H	H	CF ₃
	532.	658.	784.	910.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H	CF ₃
	533.	659.	785.	911.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	H	CF ₃
	534.	660.	786.	912.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	H	CF ₃
35	535.	661.	787.	913.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	CF ₃
	536.	662.	788.	914.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	H	CF ₃

Beispiele				R ¹	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R ²	
5	537.	663.	789.	915.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	H	CF ₃
	538.	664.	790.	916.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	H	CF ₃
	539.	665.	791.	917.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	H	CF ₃
	540.	666.	792.	918.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	H	CF ₃
	541.	667.	793.	919.	C ₂ H ₅	H	H	H	H	OCF ₃
10	542.	668.	794.	920.	C ₂ H ₅	F	H	H	H	OCF ₃
	543.	669.	795.	921.	C ₂ H ₅	F	F	H	H	OCF ₃
	544.	670.	796.	922.	C ₃ H ₇	H	H	H	H	OCF ₃
	545.	671.	797.	923.	C ₃ H ₇	F	H	H	H	OCF ₃
	546.	672.	798.	924.	C ₃ H ₇	F	F	H	H	OCF ₃
15	547.	673.	799.	925.	C ₄ H ₉	H	H	H	H	OCF ₃
	548.	674.	800.	926.	C ₄ H ₉	F	H	H	H	OCF ₃
	549.	675.	801.	927.	C ₄ H ₉	F	F	H	H	OCF ₃
	550.	676.	802.	928.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H	OCF ₃
	551.	677.	803.	929.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	H	OCF ₃
20	552.	678.	804.	930.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	H	OCF ₃
	553.	679.	805.	931.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	OCF ₃
	554.	680.	806.	932.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	H	OCF ₃
	555.	681.	807.	933.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	H	OCF ₃
	556.	682.	808.	934.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	H	OCF ₃
25	557.	683.	809.	935.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	H	OCF ₃
	558.	684.	810.	936.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	H	OCF ₃
	559.	685.	811.	937.	C ₂ H ₅	H	H	H	H	CN
	560.	686.	812.	938.	C ₂ H ₅	F	H	H	H	CN
	561.	687.	813.	939.	C ₂ H ₅	F	F	H	H	CN
30	562.	688.	814.	940.	C ₃ H ₇	H	H	H	H	CN
	563.	689.	815.	941.	C ₃ H ₇	F	H	H	H	CN
	564.	690.	816.	942.	C ₃ H ₇	F	F	H	H	CN
	565.	691.	817.	943.	C ₄ H ₉	H	H	H	H	CN
	566.	692.	818.	944.	C ₄ H ₉	F	H	H	H	CN
35	567.	693.	819.	945.	C ₄ H ₉	F	F	H	H	CN
	568.	694.	820.	946.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H	CN

Beispiele				R ¹	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R ²
5	569.	695.	821.	947.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	CN
	570.	696.	822.	948.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	CN
	571.	697.	823.	949.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	CN
	572.	698.	824.	950.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	CN
	573.	699.	825.	951.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	CN
10	574.	700.	826.	952.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	CN
	575.	701.	827.	953.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	CN
	576.	702.	828.	954.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	CN
	577.	703.	829.	955.	C ₂ H ₅	H	H	H	NCS
	578.	704.	830.	956.	C ₂ H ₅	F	H	H	NCS
15	579.	705.	831.	957.	C ₂ H ₅	F	F	H	NCS
	580.	706.	832.	958.	C ₃ H ₇	H	H	H	NCS
	581.	707.	833.	959.	C ₃ H ₇	F	H	H	NCS
	582.	708.	834.	960.	C ₃ H ₇	F	F	H	NCS
	583.	709.	835.	961.	C ₄ H ₉	H	H	H	NCS
20	584.	710.	836.	962.	C ₄ H ₉	F	H	H	NCS
	585.	711.	837.	963.	C ₄ H ₉	F	F	H	NCS
	586.	712.	838.	964.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	NCS
	587.	713.	839.	965.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	NCS
	588.	714.	840.	966.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	NCS
25	589.	715.	841.	967.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	NCS
	590.	716.	842.	968.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	NCS
	591.	717.	843.	969.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	NCS
	592.	718.	844.	970.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	NCS
	593.	719.	845.	971.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	NCS
30	594.	720.	846.	972.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	NCS
	595.	721.	847.	973.	C ₂ H ₅	H	H	H	SF ₅
	596.	722.	848.	974.	C ₂ H ₅	F	H	H	SF ₅
	597.	723.	849.	975.	C ₂ H ₅	F	F	H	SF ₅
	598.	724.	850.	976.	C ₃ H ₇	H	H	H	SF ₅
35	599.	725.	851.	977.	C ₃ H ₇	F	H	H	SF ₅
	600.	726.	852.	978.	C ₃ H ₇	F	F	H	SF ₅

	Beispiele				R ¹	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R ²
	601.	727.	853.	979.	C ₄ H ₉	H	H	H	H	SF ₅
	602.	728.	854.	980.	C ₄ H ₉	F	H	H	H	SF ₅
5	603.	729.	855.	981.	C ₄ H ₉	F	F	H	H	SF ₅
	604.	730.	856.	982.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H	SF ₅
	605.	731.	857.	983.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	H	SF ₅
	606.	732.	858.	984.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	H	SF ₅
	607.	733.	859.	985.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	SF ₅
10	608.	734.	860.	986.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	H	SF ₅
	609.	735.	861.	987.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	H	SF ₅
	610.	736.	862.	988.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	H	SF ₅
	611.	737.	863.	989.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	H	SF ₅
	612.	738.	864.	990.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	H	SF ₅
15	613.	739.	865.	991.	C ₂ H ₅	H	H	H	H	OC ₂ H ₅
	614.	740.	866.	992.	C ₂ H ₅	F	H	H	H	OC ₂ H ₅
	615.	741.	867.	993.	C ₂ H ₅	F	H	F	H	OC ₂ H ₅
	616.	742.	868.	994.	C ₃ H ₇	H	H	H	H	OC ₂ H ₅
20	617.	743.	869.	995.	C ₃ H ₇	F	H	H	H	OC ₂ H ₅
	618.	744.	870.	996.	C ₃ H ₇	F	H	F	H	OC ₂ H ₅
	619.	745.	871.	997.	C ₄ H ₉	H	H	H	H	OC ₂ H ₅
	620.	746.	872.	998.	C ₄ H ₉	F	H	H	H	OC ₂ H ₅
	621.	747.	873.	999.	C ₄ H ₉	F	H	F	H	OC ₂ H ₅
25	622.	748.	874.	1000.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H	OC ₂ H ₅
	623.	749.	875.	1001.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	H	OC ₂ H ₅
	624.	750.	876.	1002.	C ₅ H ₁₁	F	H	F	H	OC ₂ H ₅
	625.	751.	877.	1003.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	OC ₂ H ₅
30	626.	752.	878.	1004.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	H	OC ₂ H ₅
	627.	753.	879.	1005.	C ₆ H ₁₃	F	H	F	H	OC ₂ H ₅
	628.	754.	880.	1006.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	H	OC ₂ H ₅
	629.	755.	881.	1007.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	H	OC ₂ H ₅
35	630.	756.	882.	1008.	C ₇ H ₁₅	F	H	F	H	OC ₂ H ₅

Beispiel 1009

Eine Flüssigkristallmischung enthaltend

	BCH-3F.F	10,80 %
5	BCH-5F.F	9,00 %
	ECCP-3OCF ₃	4,50 %
	ECCP-5OCF ₃	4,50 %
	CBC-33F	1,80 %
	CBC-53F	1,80 %
10	CBC-55F	1,80 %
	PCH-5F	9,00 %
	PCH-6F	7,20 %
	PCH-7F	5,40 %
	CCP-2OCF ₃	7,20 %
15	CCP-3OCF ₃	10,80 %
	CCP-4OCF ₃	6,30 %
	CCP-5OCF ₃	9,90 %
	Verbindung des Beispiels 1	10,00 %

20 weist folgende Eigenschaften auf:

Klärpunkt: +86,0°C

 $\Delta\varepsilon$: +5,6 Δn : +0,092425 Beispiel 1010

Eine Flüssigkristallmischung enthaltend

	CCH-3O1	11,23 %
	CCH-3CF ₃	6,42 %
30	CCH-5O1	8,82 %
	CCP-2F.F.F	8,02 %
	CCP-3F.F.F	10,42 %
	CCP-5F.F.F	4,01 %
	CCPC-33	2,41 %
35	CCZU-2-F	4,01 %
	CCZU-3-F	13,62 %

	CCZU-5-F	4,01 %
	CH-33	2,41 %
	CH-35	2,41 %
	CH-43	2,41 %
5	Verbindung des Beispiels 1	19,80 %

weist folgende Eigenschaften auf:

Klärpunkt: +72,0°C

Δn : +0,0605

10

Beispiel 1011

Eine Flüssigkristallmischung enthaltend

15	BCH-3F.F	10,76 %
	BCH-5F.F	8,98 %
	ECCP-30CF ₃	4,49 %
	ECCP-50CF ₃	4,49 %
	CBC-33F	1,80 %
20	CBC-53F	1,80 %
	CBC-55F	1,80 %
	PCH-6F	7,18 %
	PCH-7F	5,39 %
	CCP-20CF ₃	7,18 %
25	CCP-30CF ₃	10,76 %
	CCP-40CF ₃	6,28 %
	CCP-50CF ₃	9,87 %
	PCH-5F	8,98 %
	Verbindung des Beispiels 505	10,24 %

30

weist folgende Eigenschaften auf:

Klärpunkt: +73,2°C

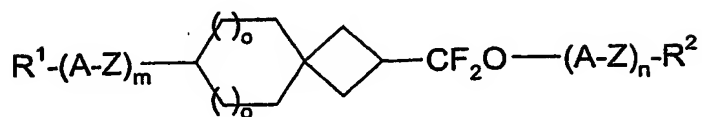
$\Delta \epsilon$: +5,3

Δn : +0,0885


35

Patentansprüche

1. Cyclobutanderivate der Formel I



worin

R^1, R^2 jeweils unabhängig voneinander, gleich oder verschieden H, Halogen (F, Cl, Br, I) oder einen linearen oder verzweigten, gegebenenfalls chiralen, unsubstituierten, ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 15 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CF}-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ oder  so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, $-\text{CN}$, $-\text{SCN}$, $-\text{NCS}$, $-\text{SF}_5$, $-\text{SCF}_3$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CF}=\text{CF}_2$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{OCHF}_2$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ oder $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$,

A jeweils unabhängig voneinander, gleich oder verschieden

- a) trans-1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$ und/oder $-\text{S}-$ ersetzt sein können und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können,
- b) 1,4-Phenylen, worin eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch Halogen (F, Cl, Br, I), $-\text{CN}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CHF}_2$, $-\text{CH}_2\text{F}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OCHF}_2$ oder $-\text{OCF}_3$ ersetzt sein können,

c) einen Rest aus der Gruppe Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl, Spiro[3.3]heptan-2,6-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl und Piperidin-1,4-diyl, oder

d) 1,4-Cyclohexenylen,

Z jeweils unabhängig voneinander, gleich oder verschieden -O-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CO-O-, -O-CO-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂CF₂-, -CH₂CF₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH-, -CH=CF-, -CF=CH-, -CF=CF-, -CF=CF-COO-, -O-CO-CF=CF-, -C≡C- oder eine Einfachbindung,

m, n unabhängig voneinander, gleich oder verschieden 0, 1 oder 2, und

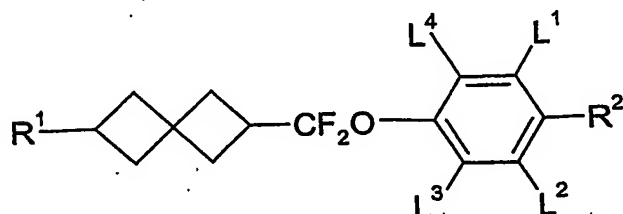
o 0 oder 1,

bedeuten.

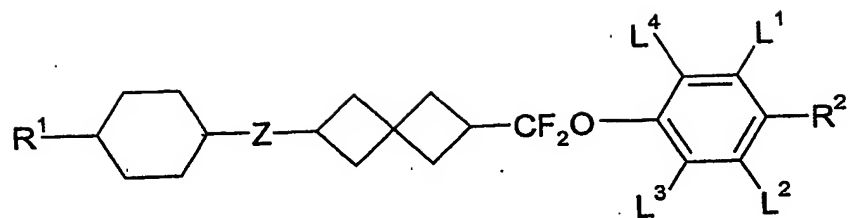
2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass beide o 0 bedeuten.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass beide o 1 bedeuten.

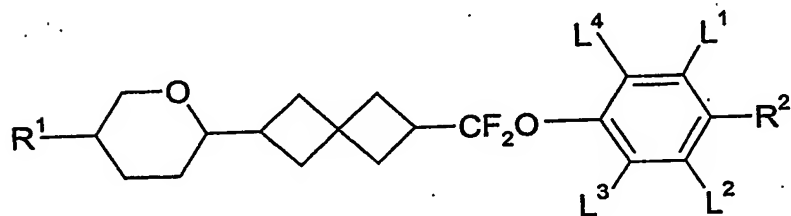
4. Verbindungen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine der folgenden Formeln aufweisen:



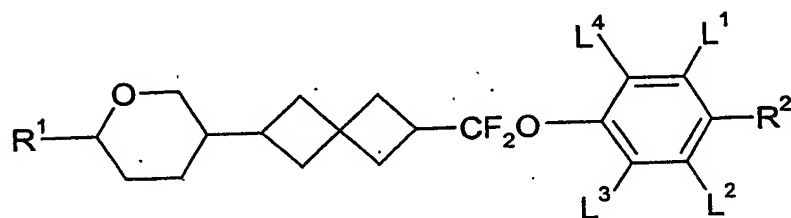
1aa



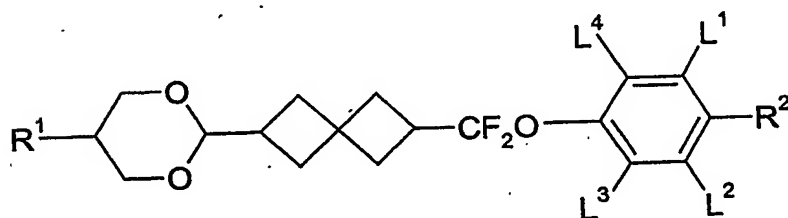
lab



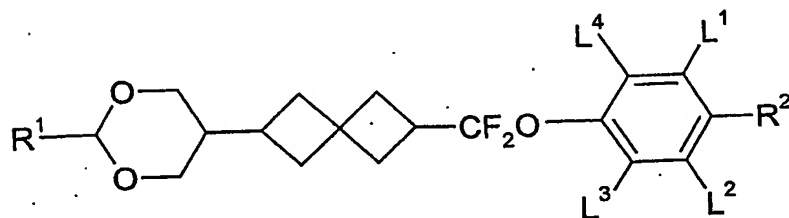
lac



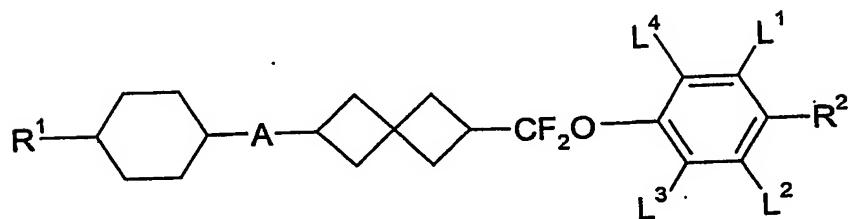
lad



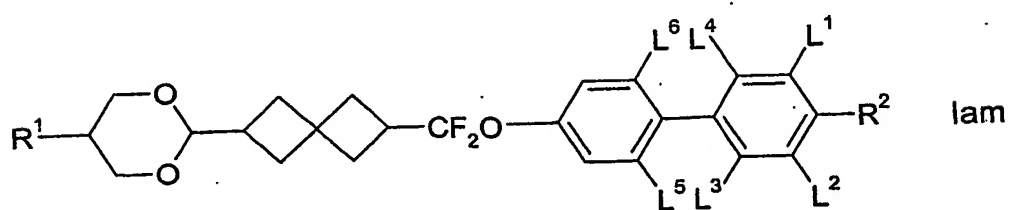
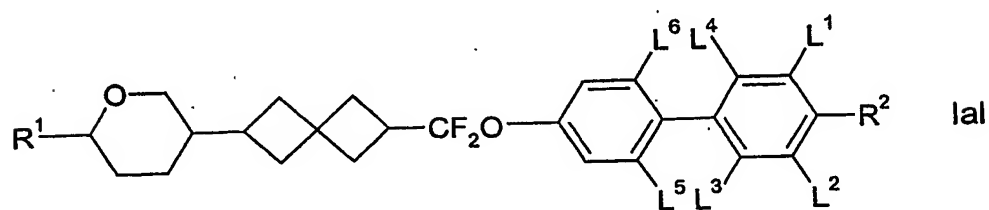
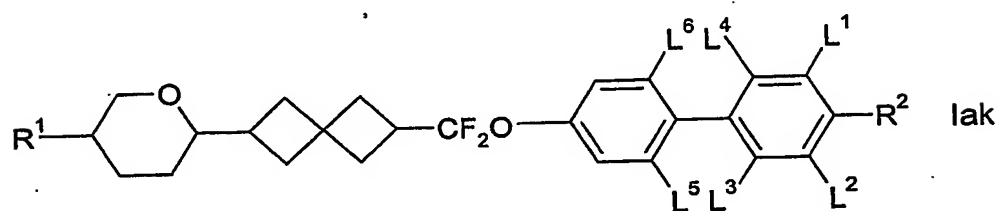
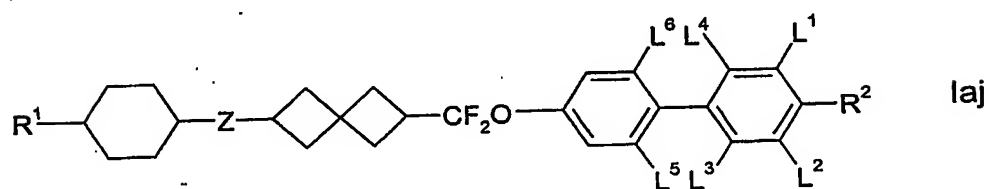
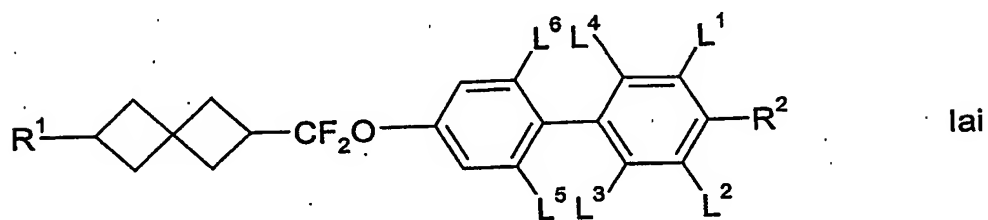
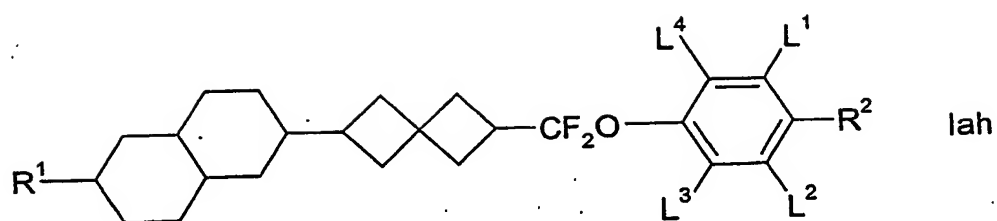
lae

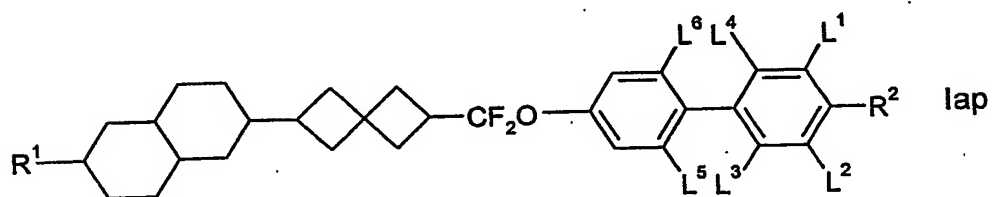
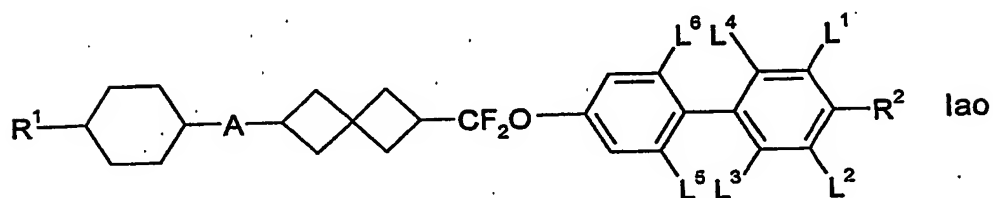
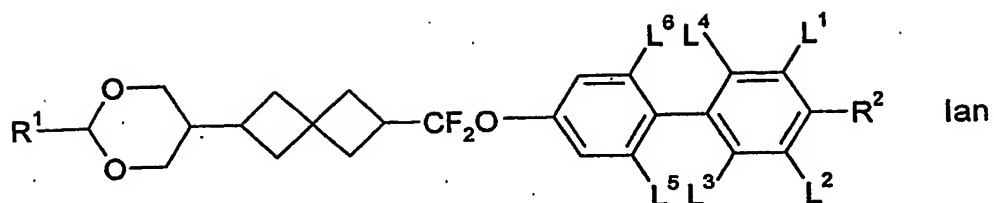


laf



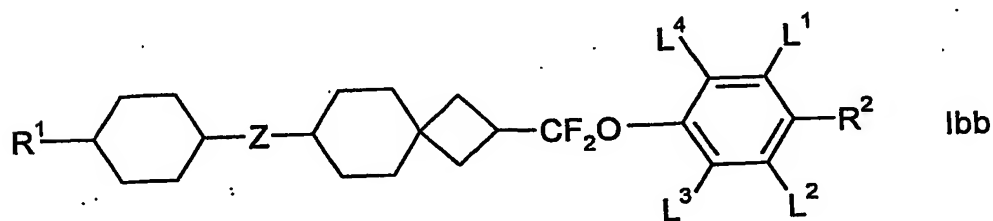
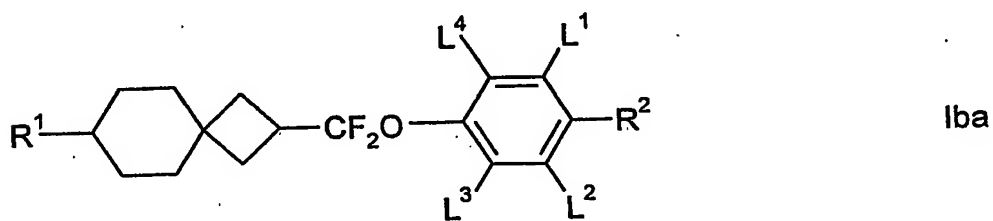
lag

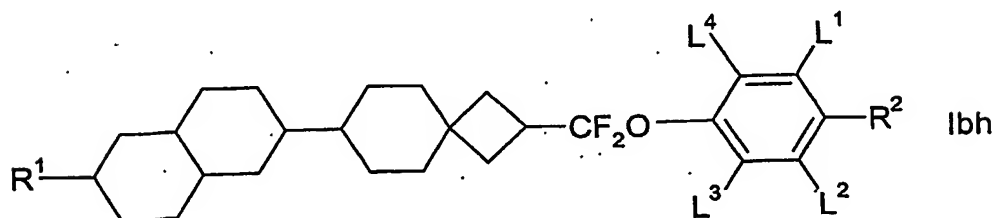
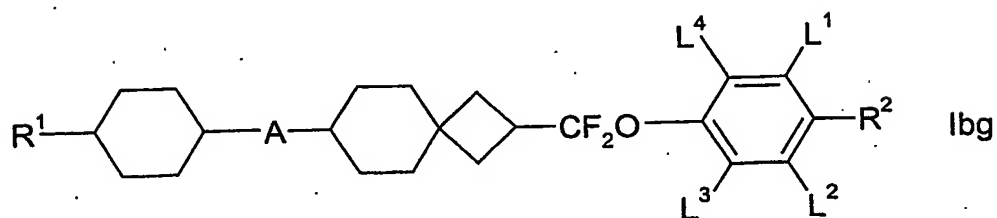
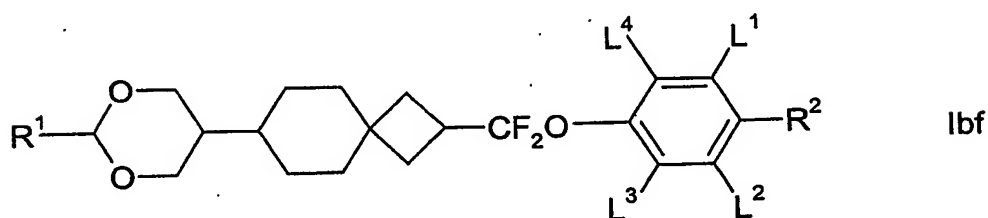
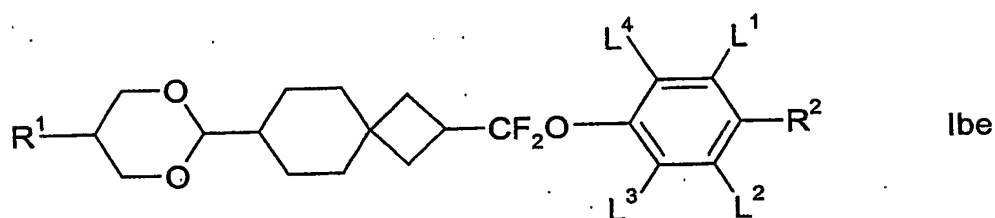
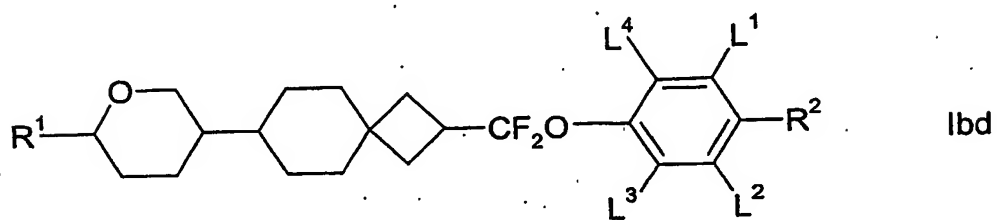
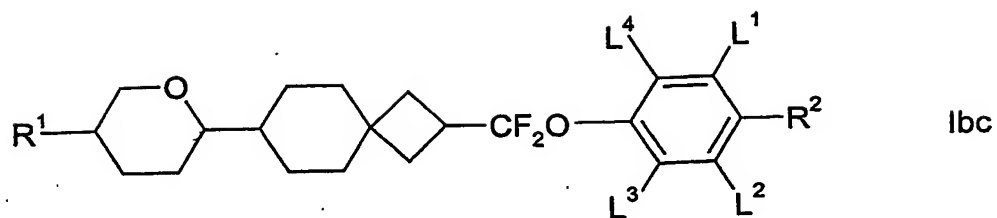


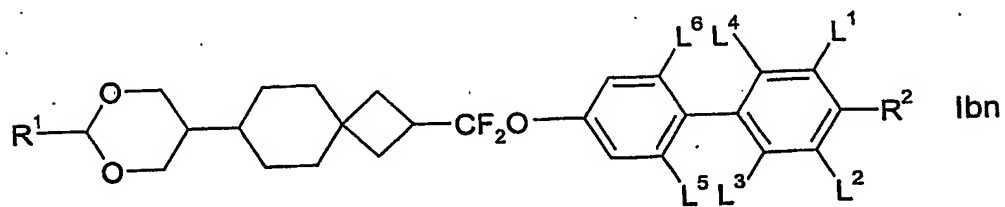
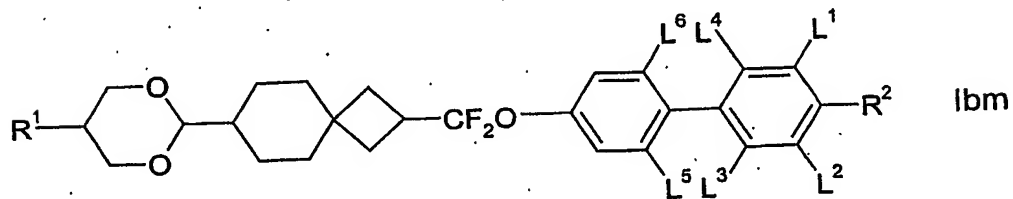
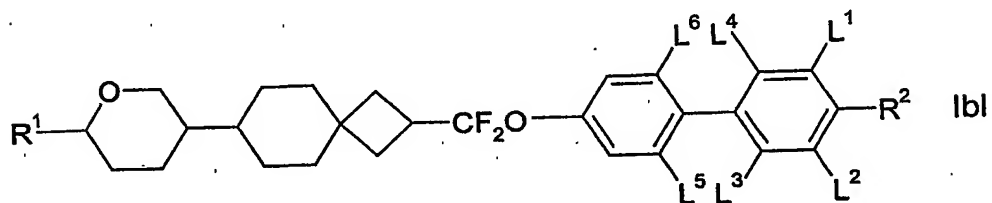
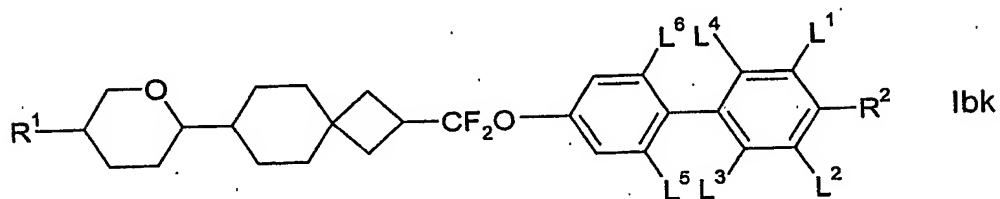
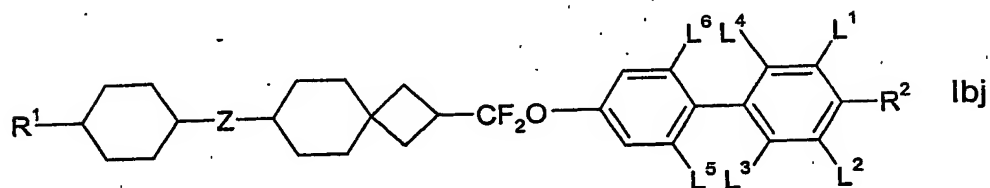
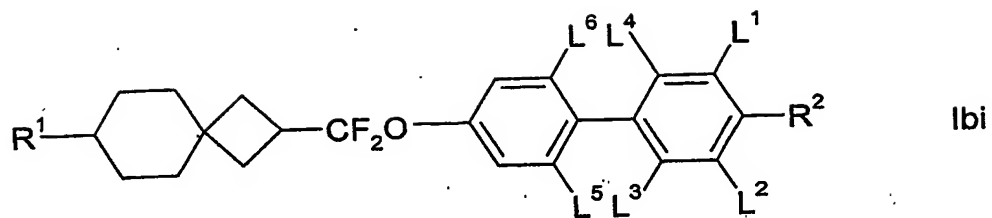


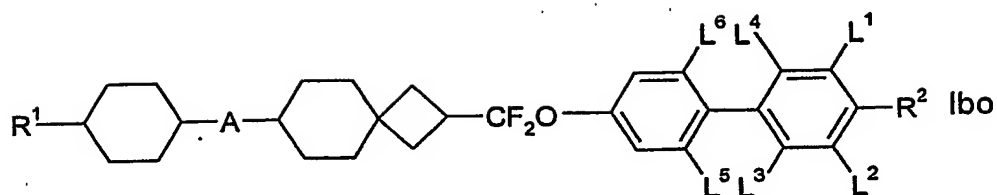
worin L^1 , L^2 , L^3 , L^4 , L^5 und L^6 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden H oder F bedeuten.

- 20
5. Verbindungen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine der folgenden Formeln aufweisen:

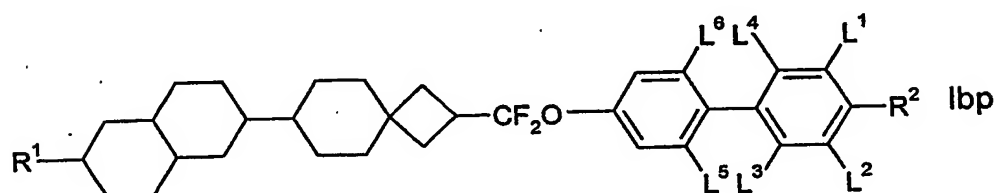








5



10

worin L^1 , L^2 , L^3 , L^4 , L^5 und L^6 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden H oder F bedeuten.

15

6. Verbindungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 H oder einen linearen Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet.

20

7. Verbindungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 H, einen linearen Alkoxyrest mit 1 bis 10 C-Atomen, -F, -Cl, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂, -CN, -NCS oder -SF₅ bedeutet.

25

8. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche als Komponenten in flüssigkristallinen Medien.

30

9. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung der Formel I gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält.

35

10. Flüssigkristall-Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, dass es ein flüssigkristallines Medium gemäß Anspruch 9 enthält.

11. Reflektives oder transflektives Flüssigkristall-Anzeigeelement; dadurch gekennzeichnet, dass es als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium gemäß Anspruch 9 enthält.

5 12. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, dass es als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium gemäß Anspruch 9 enthält.

10

15

20

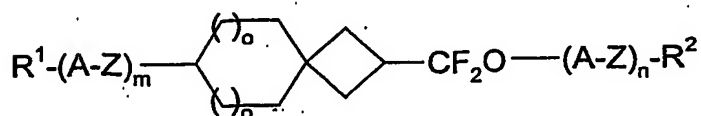
25

30

35

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue Cyclobutanderivate der Formel I



10

15

20

25

30

35

worin R^1 , R^2 , A, Z, m, n und o die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweisen, ihre Verwendung als Komponenten in flüssigkristallinen Medien sowie Flüssigkristall- und elektrooptische Anzeigeelemente, die die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.